

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**ÇİNKO VE ÇİNKO ALAŞIMLARIN KOROZYONUNUN İNORGANİK VE
ORGANİK MADDELERLE ÖNLENMESİ**

Turan YANARDAĞ

KİMYA ANABİLİM DALI

**ANKARA
2011**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Doktora Tezi

ÇİNKO VE ÇİNKO ALAŞIMLARIN KOROZYONUNUN İNORGANİK VE ORGANİK MADDELERLE ÖNLENMESİ

Turan YANARDAĞ

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. A. Abbas AKSÜT

Turan Yanardağ tarafından hazırlanan doktora çalışmasında, elektrokimyasal yöntemler kullanılarak çinko, bakır ve pirincin sulu ortamlardaki korozyonu incelenmiştir. Bu amaçla ilk olarak çinkonun nötr ortamdaki korozyonuna benztotriazol(BTA) ve tolitriazol(TTA)’ün etkisi araştırıldı. BTA ve TTA düşük derişimlerde çinkonun korozyonunu önemli ölçüde (%99) önlediği gözlemlendi. BTA ve TTA bu koşullarda anodik inhibitör olarak davrandığı belirlendi. İnhibitör etkinliğinin ise TTA>BTA olduğu belirlendi. İkinci olarak oksalatın çinkonun korozyonuna etkisi incelendi. Oksalatın düşük derişimde daha etkin, yüksek derişimde ise etkinin azaldığı gözlemlendi. Üçüncü olarak saf çinko tungstat, molibdat ve fosfat ile kaplandıktan sonra, oksalat içeren ortamdaki korozyonu incelendi. Kaplamasız ortamda, oksalat derişimi azaldıkça inhibisyon artmaktadır. Molibdat, tungstat ve fosfat kaplama ile oksalatın inhibisyon etkisi daha da artmaktadır. Molibdat ve tungstat kaplı çinkonun korozyonu hemen hemen 10^{-3} M oksalat derişimde tamamen önlenmektedir. Dördüncü olarak çinko, bakır ve pirincin korozyonuna nötr ve asidik ortamda BTA, TTA ve oksalat iyonunun sinerjik etkisi araştırıldı. Oksalat, BTA ve TTA’nın etkisini genel olarak azaltmaktadır. Ancak bu azalma bakır ve pirinçte daha az olmaktadır. Bu da BTA ve TTA’nın bakır ve pirinçte daha etkin rol oynuyor olmasından kaynaklanıyor olabilir. Beşinci olarak çinko, bakır ve pirincin korozyonuna asidik, bazik ve nötr ortamda benzimidazol(BİM) ve türevlerinin etkisi araştırıldı. İnhibisyonun ortamın pH’na bağlı olduğu belirlendi. Bazik ortamdaki inhibisyon BİM>5(6)-NO₂BİM>5,6-diNO₂BİM>2-CH₃BİM şeklindedir. Nötr ortamdaki bu etki 2-CH₃BİM>5,6-diNO₂BİM>BİM şeklindedir. Asidik ortamda inhibisyon görülmemiştir. Son olarak, fosfat ve silikat kaplanmış saf çinkonun nötr ortamda BİM ve türevlerinin etkisi araştırıldı. İnhibisyon en fazla 10^{-3} M BİM ortamında elde edildi.

Eylül 2011, 152 sayfa

Anahtar Kelimeler: Korozyon inhibisyonu, inhibitör, çinko, bakır, pirinç

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

THE CORROSION OF ZINC AND ZINC ALLOYS PREVENTION OF ORGANIC AND INORGANIC MATERIALS

Turan YANARDAĞ

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. A. Abbas AKSÜT

In this study, Turan Yanardağ's doctoral study prepared on corrosion of zinc, copper and brass were investigated by the electrochemical methods in aqueous media. For this purpose, first the effect of benzotriazole (BTA) and tolytriazole (TTA) were investigated the corrosion of pure zinc as a neutral environment. It was found that BTA and TTA at low concentrations significantly prevented the corrosion of zinc(99%). BTA and TTA behaved as anodic inhibitors and inhibition efficiency was $TTA > BTA$ in these conditions. Second, the effect of oxalate of zinc corrosion were investigated. It was observed that the inhibition increased at low concentration of oxalate and decreased at high concentrations of oxalate. Third, the zinc coated with tungstate, molybdate and phosphate in the oxalate solution were examined. Uncoated inhibition increased with decreasing the concentration of oxalate. Coated inhibition further increased in the oxalate solution. The corrosion of zinc, coated with molybdate and tungstate almost completely prevented at $10^{-3}M$ oxalate concentration. Fourth, the corrosion of zinc, copper and brass in neutral and acidic solution with BTA, TTA and the synergistic effect of oxalate ions were investigated. Oxalate ions, in general, reduces the effect of BTA and TTA. However, this reduction is less than copper and brass. This, may be due to a more active role with BTA and TTA. Fifth, zinc, copper and brass corrosion in acidic, alkaline and neutral solution, effect of benzimidazole(BIM) and its derivatives were investigated. The inhibition depends on pH. Inhibition efficiency $BIM > 5(6)-NO_2BIM > 5,6-DiNO_2BIM > 2-CH_3BIM$ in alkaline solution. This efficiency is $2-CH_3BIM > 5,6-DiNO_2BIM > BIM$ in neutral. The inhibition was not observed in acidic solution. Finally, the zinc coated with phosphate and silicate in the BIM derivatives in 0.5M NaCl solution was investigated. The best inhibition was obtained in $10^{-3}M$ BIM solution.

September 2011, 152 pages

Key Words: Corrosion inhibition, inhibitor, zinc, copper, brass

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının planlanmasından başlayarak, bana çalışmalarımın her aşamasında her türlü çalışma imkânı sağlayan ve her konuda yakın ilgi ve yardımları ile beni yönlendiren ve cesaretlendiren değerli hocam, Sayın Prof. Dr. Ali Abbas AKSÜT (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı) hocama saygı ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca bu tez çalışmasını yurt içinde ve yurt dışında çeşitli kongrelerde sunulmasını destekleyen Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Dekanı Sayın Prof. Dr. A. Muammer CANEL hocama ve Fakülte Sekreteri Sayın İbrahim DURAK'a teşekkür ederim.

Bu tez aşamasının hazırlanması sırasında maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili aileme sevgi ve saygılarımı sunarım.

Turan YANARDAĞ

Ankara, Eylül 2011

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xix
1.GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	2
2.1 Korozyon.....	2
2.1.1 Korozyonun ekonomik boyutu	2
2.1.2 Korozyonun meydana gelişi	3
2.1.3 Standart elektrot potansiyelleri	5
2.2 Korozyonun Önlenmesi	10
2.2.1 Saf metal kullanımı	10
2.2.2 Alaşım elementi katma	10
2.2.3 Isıl işlem	11
2.2.4 Uygun tasarım	11
2.2.5 Katodik koruma	12
2.2.6 Korozyon önleyicisi (inhibitör) kullanımı.....	13
2.2.7 Yüzey kaplama	14
2.3 Korozyonun Çeşitleri.....	15
2.3.1 Genel korozyon.....	15
2.3.2 Galvanik ya da metal çifti korozyonu	16
2.3.3 Aralık korozyonu	16

2.3.4 Çukurcuk korozyonu	17
2.3.5 Taneler arası korozyon	18
2.3.6 Seçimli aşınma	19
2.3.7 Erozyon korozyonu	20
2.3.8 Yorulma ve yorulmalı korozyon	21
2.4 Korozyon hızını belirleme yöntemleri.....	22
2.4.1 Kütle kaybı yöntemi.....	23
2.4.2 Gaz ölçüm metodu	23
2.4.3 Tafel ekstrapolasyonu yöntemi	24
2.4.4 Katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi.....	26
2.4.5 Lineer polarizasyon yöntemi.....	26
2.4.6 Alternatif akım empedans yöntemi (ac-empedans)	27
2.4.7 Elektrokimyasal kuartz kristal mikrodenge sistemi (qcm).....	30
2.5 Akım-Potansiyel Eğrilerini Elde Etme Yöntemleri	32
2.5.1 Potansiyostatik yöntem.....	32
2.5.2 Galvanostatik yöntem	33
2.6 Sulu Ortamlardaki Korozyon Hızını Etkileyen Faktörler	34
2.7 Kaynak Özetleri	45
2.8 Organik İnhibitörler	47
2.8.1 İnhibitör etkinliğinin belirlenmesi.....	50
2.8.2 İnhibitörlerin korozyon karakteristiklerine etkisi.....	51
2.8.3 İnhibitör olarak kullanılan organik maddeler	51
2.8.4 Organik inhibitörlerin etkinliği	52
2.8.5 Kullanılan organik inhibitörler	52
2.9 Çinkonun Elektrokimyasal Davranışı.....	55

2.9.1 Çinko metali.....	55
2.9.2 Çinko – su sistemi için pourbaix diyagramı	58
2.9.3 Çinkonun kullanım alanları.....	59
2.9.4 Çinko alaşımları	59
2.10 Bakırın Elektrokimyasal Davranışı.....	61
2.10.1 Bakır – su sistemi için potansiyel-pH diyagramı.....	61
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	64
3.1 Elektrokimyasal Sistem	64
3.2 Korozyon Hücresi	64
3.3 Çalışma Elektrotun Hazırlanması.....	65
3.4 Kullanılan Kimyasallar	66
3.5 Yöntemler	67
3.5.1 Potansiyel-zaman eğrileri.....	67
3.5.2 AC-empedans eğrileri.....	68
3.5.3 Akım-potansiyel eğrileri.....	68
3.6 Deneyin Yapılışı.....	68
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	69
4.1 Saf Çinkonun 1M NaCl Çözeltisindeki Korozyonuna BTA ve TTA'nın Etkisi.....	69
4.2 Molibdat, Tungstat ve Fosfat Kaplanmış Çinkonun, NaCl Ortamındaki Korozyonuna Oksalatın Etkisi.....	75
4.3 Çinko, Bakır ve Pirincin Korozyonuna Nötür ve Asidik Ortamında Oksalat ve BTA'nın Etkisi	87
4.3.1 Nötr ortamda	87
4.4 Çinko, Bakır ve Pirincin Korozyonuna Nötür ve Asidik Ortamda TTA ve Oksalatın Etkisi	102
4.4.1 Nötr ortamda	102

4.4.2 Asidik ortamda	111
4.5 Çinko, Bakır ve Pirincin Korozyonuna Benzimidazol ve Türevlerinin Etkisi.....	117
4.5.1 Nötr ortamda	117
4.5.2 Bazik ortamda	124
4.5.3 Asidik ortamda	129
4.6 Fosfat ve Silikat Kaplanmış Saf Çinkonun Korozyonuna 0.5M NaCl Ortamda BİM ve Türevlerinin Etkisi	134
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	140
KAYNAKLAR	145
ÖZGEÇMİŞ.....	150

SİMGELER DİZİNİ

i_{kor}	Korozyon hızı
E_{kor}	Korozyon potansiyeli
β_a	Anodik Tafel eğimi
β_k	Katodik Tafel eğimi
R_p	Polarizasyon direnci
η	İnhibisyon
F	Faraday sabiti
n	Aktarılan elektron sayısı
Δt	Zaman aralığı
S	Yüzey alanı
Δm	Kütle kaybı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Metal / çözelti denge potansiyelin şematik gösterimi.....	6
Şekil 2.2 Kalay ve çinko ile kaplanmış çelik yüzeyinde galvanik korozyon (Üneri, 1987)	16
Şekil 2.3 Aralık korozyonu(Üneri, 1987)	17
Şekil 2.4 Çukurcuk korozyonu(Üneri, 1987).....	18
Şekil 2.5 Taneler arası korozyonu(Üneri, 1987).....	19
Şekil 2.6. a. Evlerdeki sıcak su borularında gözlenen erozyon korozyonu ve b. Boru içindeki erozyon korozyonu (Üneri, 1987)	21
Şekil 2.7 Hidrojen gazı ölçüm deney düzeneği (Heitz vd 1983)	24
Şekil 2.8 Tafel Ekstrapolasyonu yöntemi ile korozyon akımının (i_{kor}) bulunuşu.....	25
Şekil 2.9 Polarizasyon direncini belirlemek amacıyla çizilen bir akım potansiyel eğrisi.....	27
Şekil 2.10. a. Metal/çözelti ara yüzeyindeki potansiyelin dağılım şeması b. Metal / çözelti yüzeyin elektronik eşdeğer devresi	28
Şekil 2.11 Teorik empedans diyagramı.....	30
Şekil 2.12 Kuartz kristal mikrobalsans sisteminin deney düzeneği	31
Şekil 2.13 Potansiyostatik yöntem	33
Şekil 2.14 Galvanostatik yöntem	34
Şekil 2.15 Demir-su sistemi için potansiyel-pH diyagramı	38
Şekil 2.16 İnhibitör olarak kullanılan organik maddeler.	54
Şekil 2.17 Çinko-su sistemi için Potansiyel-pH (25°C)	58
Şekil 2.18 Bakır-su sistemi için Potansiyel-pH (25°C).....	62
Şekil 3.1 Deney sisteminin şematik gösterimi	64
Şekil 3.2 Üçlü elektrot sisteminin şematik gösterimi.....	65
Şekil 3.3 Çalışma elektrotunun şematik gösterimi.....	65

Şekil 4.1 Çinkonun 1M NaCl + x M BTA [x: 0.0 (●), 10^{-4} M (×), $5 \cdot 10^{-4}$ M (□), 10^{-3} M (■), 10^{-2} M (o)] çözeltisinde potansiyel-zaman eğrileri	70
Şekil 4.2 Çinko elektrodun 1M NaCl çözeltisindeki AC empedans eğrisi	70
Şekil 4.3 Çinko elektrodun 1M NaCl + 10^{-2} M BTA çözeltisindeki AC empedans eğrisi	71
Şekil 4.4 Çinko elektrodun 1M NaCl + x M BTA [x: 0.0 (●), 10^{-4} (×), $5 \cdot 10^{-4}$ (□), 10^{-3} (■)] çözeltisindeki AC empedans eğrileri	71
Şekil 4.5 Çinko elektrodun 1M NaCl + x M BTA [x: 0.0 (●), 10^{-4} (×), $5 \cdot 10^{-4}$ (□), 10^{-3} (■), 10^{-2} (o)] çözeltisindeki akım-potansiyel eğrileri	72
Şekil 4.6 Çinko elektrodun 1M NaCl + x M TTA [x: 0.0 (●), 10^{-4} (×), $5 \cdot 10^{-4}$ (□), 10^{-3} (■), 10^{-2} (o)] çözeltisindeki potansiyel-zaman eğrileri	72
Şekil 4.7 Çinko elektrodun 1M NaCl + 10^{-3} M TTA çözeltisindeki AC empedans eğrisi	73
Şekil 4.8 Çinko elektrodun 1M NaCl + x M TTA [x: 0.0 (●), 10^{-4} (×), $5 \cdot 10^{-4}$ (□)] çözeltisindeki AC empedans eğrileri	73
Şekil 4.9 Çinko elektrodun 1M NaCl + x M TTA [x: 0.0 (●), 10^{-4} (×), $5 \cdot 10^{-4}$ (□), 10^{-3} (■)] çözeltisindeki akım-potansiyel eğrileri	74
Şekil 4.10 Çinko elektrodun 1M NaCl + x M $C_2O_4^{2-}$ [x: 0.0 (○), 10^{-2} M (●), 10^{-3} M (■), 10^{-4} M (□), 10^{-5} M (×)] çözeltisindeki potansiyel-zaman eğrileri	77
Şekil 4.11 Çinko elektrodun 1M NaCl + x M $C_2O_4^{2-}$ [x: 0.0 (○), 10^{-2} M (●), 10^{-3} M (■), 10^{-4} M (□), 10^{-5} M (×)] çözeltisindeki AC empedans eğrileri	77
Şekil 4.12 Çinko elektrodun 1M NaCl + x M $C_2O_4^{2-}$ [x: 0.0 (○), 10^{-2} M (●), 10^{-3} M (■), 10^{-4} M (□), 10^{-5} M (×)] çözeltisindeki akım-potansiyel eğrileri	78
Şekil 4.13 Çinko elektrodun 10 dakika 0.1M MoO_4^{2-} çözeltisinde bekletildikten sonra 1 M NaCl + x M $Na_2C_2O_4$ çözeltisinde ölçülen [x: 0.0 (○), 10^{-2} M (●), 10^{-3} M (■)] potansiyel-zaman eğrileri	79
Şekil 4.14 Çinko elektrodun 10 dakika 0.1M MoO_4^{2-} çözeltisinde bekletildikten sonra 1 M NaCl + 10^{-3} M $Na_2C_2O_4$ çözeltisinde elde edilen AC empedans eğrisi	79

Şekil 4.15 Çinko elektrodun 10 dakika 0.1M MoO_4^{-2} çözeltisinde bekletildikten sonra 1 M NaCl + x M $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltisinde elde edilen [x: 0.0 (○), 10^{-2}M (●)] AC empedans eğrileri	80
Şekil 4.16 Çinko elektrodun 10 dakika 0.1M MoO_4^{-2} çözeltisinde bekletildikten sonra 1 M NaCl + x M [x: 0.0 (○), 10^{-2}M (●)] $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrileri	80
Şekil 4.17 Çinko elektrodun 10 dakika 0.1M MoO_4^{-2} çözeltisinde bekletildikten sonra 1 M NaCl + x M $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltisinde elde edilen potansiyel-zaman eğrisi	81
Şekil 4.18 Çinko elektrodun 10 dakika 0.1M WO_4^{-2} çözeltisinde bekletildikten sonra 1 M NaCl + x M $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltisinde elde edilen [x: 0.0 (○), 10^{-2}M (●), 10^{-3}M (■)] potansiyel-zaman eğrileri.....	81
Şekil 4.19 Çinko elektrodun 10 dakika 0.1M WO_4^{-2} çözeltisinde bekletildikten sonra 1 M NaCl + x M $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [x: 0.0 (○), 10^{-2}M (●)] çözeltisinde elde edilen AC empedans eğrileri.....	82
Şekil 4.20 Çinko elektrodun 10 dakika 0.1M WO_4^{-2} çözeltisinde bekletildikten sonra 1 M NaCl + 10^{-3}M $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltisinde elde edilen AC empedans eğrisi	82
Şekil 4.21 Çinko elektrodun 10 dakika 0.1M WO_4^{-2} çözeltisinde bekletildikten sonra 1M NaCl + 10^{-3}M $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi	83
Şekil 4.22 Çinko elektrodun 10 dakika 0.1M WO_4^{-2} çözeltisinde bekletildikten sonra 1 M NaCl + x M $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [x: 0.0 (○), 10^{-2}M (●)] çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrileri.....	83
Şekil 4.23 Çinko elektrodun 10dakika 0.1M HPO_4^{-2} çözeltisinde bekletildikten sonra 1 M NaCl + x M $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [x: 0.0 (○), 10^{-2}M (●), 10^{-3}M (■)] çözeltisinde elde edilen potansiyel-zaman eğrileri	84
Şekil 4.24 Çinko elektrodun 10 dakika 0.1M HPO_4^{-2} çözeltisinde bekletildikten sonra 1 M NaCl + x M $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [x: 0.0 (○), 10^{-2}M (■)] çözeltisinde elde edilen AC empedans eğrileri.....	84

Şekil 4.25 Çinko elektrodun 10 dakika 0.1M HPO_4^{-2} çözeltisinde bekletildikten sonra 1 M NaCl + 10^{-3} M $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltisinde elde edilen AC empedans eğrisi.....	85
Şekil 4.26 Çinko elektrodun 10dakika 0.1M HPO_4^{-2} çözeltisinde bekletildikten sonra 1 M NaCl + x M $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [x: 0.0 (○), 10^{-2} M (●), 10^{-3} M (■)] çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrileri.....	85
Şekil 4.27 Çinkonun AC empedansından elde edilen a) kaplamasız ve b) kaplamalı ortamlarda önerilen eşdeğer devreler	86
Şekil 4.28 Çinko elektrodun 0.5M NaCl + x M $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ [x: 0.0 (●), 10^{-4} (□), 10^{-3} (■), 10^{-2} (○)] ve 0.5M NaCl + 10^{-3} M $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ + 10^{-3} M BTA (►) BTA çözeltilerindeki potansiyel-zaman eğrileri	89
Şekil 4.29 Çinko elektrodun 0.5M NaCl + x M $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ [x: 0.0 (●), 10^{-4} (□), 10^{-3} (■), 10^{-2} (○)] ve 0.5M NaCl + 10^{-3} M $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ + 10^{-3} M BTA (►) BTA çözeltilerindeki AC empedans eğrileri.....	89
Şekil 4.30 Çinko elektrodun 0.5M NaCl + x M $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ [x: 0.0 (●), 10^{-4} (□), 10^{-3} (■), 10^{-2} (○)] ve 0.5M NaCl + 10^{-3} M $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ + 10^{-3} M BTA (►) BTA çözeltilerindeki akım-potansiyel eğrileri.....	90
Şekil 4.31 Bakır elektrodun 0.5M NaCl + x M $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ [x: 0.0 (●), 10^{-4} (□), 10^{-3} (■), 10^{-2} (○)] ve 0.5M NaCl + 10^{-3} M $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ + 10^{-3} M BTA (►) BTA çözeltilerindeki potansiyel-zaman eğrileri	90
Şekil 4.32 Bakır elektrodun 0.5M NaCl + x M $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ [x: 0.0 (●), 10^{-4} (□), 10^{-3} (■), 10^{-2} (○)] ve 0.5M NaCl + 10^{-3} M $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ + 10^{-3} M BTA (►) BTA çözeltilerindeki AC empedans eğrileri.....	91
Şekil 4.33 Bakır elektrodun 0.5M NaCl + x M $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ [x: 0.0 (●), 10^{-4} (□), 10^{-3} (■), 10^{-2} (○)] ve 0.5M NaCl + 10^{-3} M $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ + 10^{-3} M BTA (►) BTA çözeltilerindeki akım-potansiyel eğrileri.....	91
Şekil 4.34 Pirinç elektrodun 0.5M NaCl + x M $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ [x: 0.0 (●), 10^{-4} (□), 10^{-3} (■), 10^{-2} (○)] ve 0.5M NaCl + 10^{-3} M $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ + 10^{-3} M BTA (►) BTA çözeltilerindeki potansiyel-zaman eğrileri	92

Şekil 4.35 Pirinç elektrodun 0.5M NaCl + x M C ₂ O ₄ ²⁻ [x: 0.0 (●), 10 ⁻⁴ (□), 10 ⁻³ (■), 10 ⁻² (○)] ve 0.5M NaCl + 10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ²⁻ + 10 ⁻³ M BTA (►) BTA çözeltilerindeki potansiye AC empedans eğrileri	92
Şekil 4.36 Pirinç elektrodun 0.5M NaCl + x M C ₂ O ₄ ²⁻ [x: 0.0 (●), 10 ⁻⁴ (□), 10 ⁻³ (■), 10 ⁻² (○)] ve 0.5M NaCl + 10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ²⁻ + 10 ⁻³ M BTA (►) BTA çözeltilerindeki akım-potansiyel eğrileri.....	93
Şekil 4.37 Çinko elektrodun 0.5 M HCl (●), 10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ²⁻ (○), 10 ⁻³ M BTA (■) ve 10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ²⁻ + 10 ⁻³ M BTA (□) içeren 0.5 M HCl ortamda elde edilen potansiyel-zaman eğrileri	96
Şekil 4.38 Çinko elektrodun 0.5 M HCl (●), 10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ²⁻ (○), 10 ⁻³ M BTA (■) ve 10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ²⁻ + 10 ⁻³ M BTA (□) içeren 0.5 M HCl ortamda elde edilen AC empedans eğrileri.....	96
Şekil 4.39 Çinko elektrodun 0.5 M HCl (●), 10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ²⁻ (○), 10 ⁻³ M BTA (■) ve 10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ²⁻ + 10 ⁻³ M BTA (□) içeren 0.5 M HCl ortamda elde edilen akım-potansiyel eğrileri.....	97
Şekil 4.40 Bakır için 0.5 M HCl (●), 10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ²⁻ (○), 10 ⁻³ M BTA (■) ve 10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ²⁻ + 10 ⁻³ M BTA (□) içeren 0.5 M HCl ortamda elde edilen potansiyel-zaman eğrileri.....	98
Şekil 4.41 Bakır için 0.5 M HCl (●), 10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ²⁻ (○), 10 ⁻³ M BTA (■) ve 10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ²⁻ + 10 ⁻³ M BTA (□) içeren 0.5 M HCl ortamda elde edilen AC empedans eğrileri.....	98
Şekil 4.42 Bakır için 0.5 M HCl (●), 10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ²⁻ (○), 10 ⁻³ M BTA (■) ve 10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ²⁻ + 10 ⁻³ M BTA (□) içeren 0.5 M HCl ortamda elde edilen akım-potansiyel eğrileri	99
Şekil 4.43 Pirinç için 0.5 M HCl (●), 10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ²⁻ (○), 10 ⁻³ M BTA (■) ve 10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ²⁻ + 10 ⁻³ M BTA (□) içeren 0.5 M HCl ortamda elde edilen potansiyel-zaman ve empedans eğrileri	100
Şekil 4.44 Pirinç için 0.5 M HCl (●), 10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ²⁻ (○), 10 ⁻³ M BTA (■) ve 10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ²⁻ + 10 ⁻³ M BTA (□) içeren 0.5 M HCl ortamda elde edilen AC empedans eğrileri	100

Şekil 4.45 Pirinç için 0.5 M HCl (●), 10^{-3} M $C_2O_4^{2-}$ (○), 10^{-3} M BTA (■) ve 10^{-3} M $C_2O_4^{2-}$ + 10^{-3} M BTA (□) içeren 0.5 M HCl ortamda elde edilen akım-potansiyel eğrileri.....	101
Şekil 4.46 Çinko için 0.5M NaCl + x M TTA [x: 0.0 (●), 10^{-3} (■)] ve 0.5M NaCl + x M $C_2O_4^{2-}$ + 10^{-3} M TTA [x: 10^{-5} (×), 10^{-4} (□), 10^{-3} (►), 10^{-2} (○)] çözeltilerindeki potansiyel-zaman eğrileri	102
Şekil 4.47 Çinko için 0.5M NaCl + x M TTA [x: 0.0 (●), 10^{-2} (○), 10^{-3} (■)] ve 0.5M NaCl + x M $C_2O_4^{2-}$ + 10^{-3} M TTA [x: 10^{-5} (×), 10^{-4} (□), 10^{-3} (►)] çözeltilerindeki AC-empedans eğrileri	103
Şekil 4.48 Çinko için 0.5M NaCl + x M TTA [x: 0.0 (●), 10^{-3} (■)] ve 0.5M NaCl + xM $C_2O_4^{2-}$ + 10^{-3} M TTA [x: 10^{-5} (×), 10^{-4} (□), 10^{-3} (►), 10^{-2} (○)] çözeltilerindeki akım-potansiyel eğrileri.....	105
Şekil 4.49 Bakır için 0.5M NaCl + x M TTA [x: 0.0 (●), 10^{-3} (■)] ve 0.5M NaCl + x M $C_2O_4^{2-}$ + 10^{-3} M TTA [x: 10^{-5} (×), 10^{-4} (□), 10^{-3} (►), 10^{-2} (○)] çözeltilerindeki potansiyel-zaman eğrileri	105
Şekil 4.50 Bakır için 0.5M NaCl çözeltilerindeki AC-empedans eğrisi.....	106
Şekil 4.51 Bakır için 10^{-3} M TTA ve 0.5M NaCl + x M $C_2O_4^{2-}$ + 10^{-3} M TTA [x: 10^{-5} (×), 10^{-4} (□), 10^{-3} (►), 10^{-2} (○)] çözeltilerindeki AC-empedans eğrileri	106
Şekil 4.52 Bakır için 0.5M NaCl + x M TTA [x: 0.0 (●), 10^{-3} (■)] ve 0.5M NaCl + x M $C_2O_4^{2-}$ + 10^{-3} M TTA [x: 10^{-5} (×), 10^{-4} (□), 10^{-3} (►), 10^{-2} (○)] çözeltilerindeki akım-potansiyel eğrileri.....	107
Şekil 4.53 Pirinç için 0.5M NaCl ve 0.5M NaCl + x M $C_2O_4^{2-}$ + 10^{-3} M TTA [x: 10^{-5} (×), 10^{-4} (□), 10^{-3} (►), 10^{-2} (○)] çözeltilerindeki potansiyel-zaman eğrileri.....	108
Şekil 4.54 Pirinç için 0.5M NaCl + 10^{-4} M $C_2O_4^{2-}$ + 10^{-3} M TTA çözeltilerindeki AC empedans eğrisi	108
Şekil 4.55 Pirinç için 0.5M NaCl ve 0.5M NaCl + x M $C_2O_4^{2-}$ + 10^{-3} M TTA [x: 10^{-5} (×), 10^{-3} (►), 10^{-2} (○)] çözeltilerindeki AC-empedans eğrileri ...	109

Şekil 4.56 Pirinç için 0.5M NaCl ve 0.5M NaCl + x M C ₂ O ₄ ⁻² + 10 ⁻³ M TTA [x: 10 ⁻⁵ (×), 10 ⁻⁴ (□), 10 ⁻³ (►), 10 ⁻² (○)] çözeltilerindeki akım- potansiyel eğrileri.....	109
Şekil 4.57 Çinko için 0.5 M HCl (●), 10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ⁻² (○), 10 ⁻³ M TTA (■) ve 10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ⁻² + 10 ⁻³ M TTA (□) ortamlarda elde edilen potansiyel- zaman eğrileri.....	111
Şekil 4.58 Çinko için 0.5 M HCl (●), 10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ⁻² (○), 10 ⁻³ M TTA (■) ve 10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ⁻² + 10 ⁻³ M TTA (□) ortamlarda elde edilen AC-empedans eğrileri	112
Şekil 4.59 Çinko için 0.5 M HCl (●), 10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ⁻² (○), 10 ⁻³ M TTA (■) ve 10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ⁻² + 10 ⁻³ M TTA (□) ortamlarda elde edilen akım-potansiyel eğrileri	112
Şekil 4.60 Bakır için 0.5 M HCl (●), 10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ⁻² (○), 10 ⁻³ M TTA (■) ve 10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ⁻² + 10 ⁻³ M TTA (□) ortamlarda elde edilen potansiyel- zaman eğrileri.....	113
Şekil 4.61 Bakır için 0.5 M HCl (●), 10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ⁻² (○), 10 ⁻³ M TTA (■) ve 10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ⁻² + 10 ⁻³ M TTA (□) ortamlarda elde edilen AC-empedans eğrileri	113
Şekil 4.62 Bakır için 0.5 M HCl (●), 10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ⁻² (○), 10 ⁻³ M TTA (■) ve 10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ⁻² + 10 ⁻³ M TTA (□) ortamlarda elde edilen akım- potansiyel eğrileri.....	114
Şekil 4.63 Pirinç için 0.5 M HCl (●), 10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ⁻² (○), 10 ⁻³ M TTA (■) ve 10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ⁻² + 10 ⁻³ M TTA (□) ortamlarda elde edilen potansiyel- zaman eğrileri.....	114
Şekil 4.64 Pirinç için 0.5 M HCl (●), 10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ⁻² (○), 10 ⁻³ M TTA (■) ve 10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ⁻² + 10 ⁻³ M TTA (□) ortamlarda elde edilen AC-empedans eğrileri	115
Şekil 4.65 Pirinç için 0.5 M HCl (●), 10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ⁻² (○), 10 ⁻³ M TTA (■) ve 10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ⁻² + 10 ⁻³ M TTA (□) ortamlarda elde edilen akım- potansiyel eğrileri.....	115

Şekil 4.66 Çinkonun BİM, 5-Nitro BİM ve 2-Metil BİM içeren 0.5M NaCl çözeltisindeki (■:0.5M NaCl, □: 10^{-3} M BİM, ○: 10^{-3} M 5-Nitro BİM, ●: 10^{-3} M 2- Metil BİM) AC-empedans eğrileri	120
Şekil 4.67 Çinkonun BİM, 5-Nitro BİM ve 2-Metil BİM içeren 0.5M NaCl çözeltisindeki (■:0.5M NaCl, □: 10^{-3} M BİM, ○: 10^{-3} M 5-Nitro BİM, ●: 10^{-3} M 2-Metil BİM) potansiyel-zaman eğrileri.....	121
Şekil 4.68 Bakırın BİM, 5-Nitro BİM ve 2-Metil BİM içeren 0.5M NaCl çözeltisindeki (■:0.5M NaCl, □: 10^{-3} M BİM, ●: 10^{-3} M 2-Metil BİM, ○: 10^{-3} M 5-Nitro BİM) AC-empedans eğrileri	121
Şekil 4.69 Bakırın BİM, 5-Nitro BİM ve 2-Metil BİM içeren 0.5M NaCl çözeltisindeki (■:0.5M NaCl, □: 10^{-3} M BİM, ●: 10^{-3} M 2-Metil BİM, ○: 10^{-3} M 5-Nitro BİM) ortamlardaki potansiyel-zaman eğrileri.....	122
Şekil 4.70 Pirincin BİM, 5-Nitro BİM ve 2-Metil BİM içeren 0.5M NaCl çözeltisindeki AC-empedans eğrileri (■:0.5M NaCl, □: 10^{-3} M BİM, ●: 10^{-3} M 2-Metil BİM, ○: 10^{-3} M 5-Nitro BİM)	122
Şekil 4.71 Pirincin BİM, 5-Nitro BİM ve 2-Metil BİM içeren 0.5M NaCl çözeltisindeki Tafel eğrileri (■:0.5M NaCl, □: 10^{-3} M BİM, ●: 10^{-3} M 2-Metil BİM, ○: 10^{-3} M 5-Nitro BİM)	123
Şekil 4.72 Çinkonun BİM, 5-Nitro BİM, 2-Metil BİM ve 5,6-di nitro BİM içeren bazik (0.4M NaCl+0.1M NaOH) ortamdaki AC-empedans eğrileri (■:0, □: 10^{-3} M BİM, ○: 10^{-3} M 5-Nitro BİM ●: 10^{-3} M 2-Metil BİM, *: 10^{-3} M, 5,6-di nitro BİM).....	125
Şekil 4.73 Çinkonun BİM, 5-Nitro BİM, 2-Metil BİM ve 5,6-diNitro BİM içeren bazik (0.4M NaCl+0.1M NaOH) ortamdaki akım-potansiyel eğrileri (■: 0, □: 10^{-3} M BİM, ○: 10^{-3} M 5-Nitro BİM ●: 10^{-3} M 2-Metil BİM, *: 10^{-3} M, 5,6-diNitro BİM).....	125
Şekil 4.74 Bakırın BİM, 5-Nitro BİM, 2-Metil BİM ve 5,6-diNitro BİM içeren bazik (0.4M NaCl+0.1M NaOH) ortamdaki AC-empedans eğrileri (■:0, □: 10^{-3} M BİM, ○: 10^{-3} M 5-Nitro BİM ●: 10^{-3} M 2-Metil BİM, *: 10^{-3} M, 5,6-diNitro BİM).....	126

Şekil 4.75 Bakırın BİM, 5-Nitro BİM, 2-Metil BİM ve 5,6-diNitro BİM içeren bazık (0.4M NaCl+0.1M NaOH) ortamdaki akım-potansiyel eğrileri (■: 0, □: 10^{-3} M BİM, ○: 10^{-3} M 5-Nitro BİM ●: 10^{-3} M 2-Metil BİM, *: 10^{-3} M, 5,6-diNitro BİM)	126
Şekil 4.76 Pirincin BİM, 5-Nitro BİM, 2-Metil BİM ve 5,6-diNitro BİM içeren bazık (0.4M NaCl+0.1M NaOH) ortamdaki AC-empedans eğrileri (■:0, □: 10^{-3} M BİM, ○: 10^{-3} M 5-Nitro BİM ●: 10^{-3} M 2-Metil BİM, *: 10^{-3} M, 5,6-diNitro BİM).....	127
Şekil 4.77 Pirincin BİM, 5-Nitro BİM, 2-Metil BİM ve 5,6-diNitro BİM içeren bazık (0.4M NaCl+0.1M NaOH) ortamdaki akım-potansiyel eğrileri (■:0, □: 10^{-3} M BİM, ○: 10^{-3} M 5-Nitro BİM ●: 10^{-3} M 2-Metil BİM, *: 10^{-3} M, 5,6-diNitro BİM).....	128
Şekil 4.78 Piridin tipi azot atomun BİM molekülüne bazık karakter sağlayan asidik ortamda protonlanan katyonlar ile denge hali	130
Şekil 4.79 Pirincin BİM, 5-Nitro BİM, 2-Metil BİM içeren asidik (0.5 M HCl) ortamdaki AC empedans ve akım-potansiyel eğrileri (■:0, □: 10^{-3} M BİM, ○: 10^{-3} M 5-Nitro BİM ●: 10^{-3} M 2-Metil BİM)	131
Şekil 4.80 Bakırın BİM, 5-Nitro BİM, 2-Metil BİM içeren asidik(0.5 M HCl) ortamdaki AC empedans ve akım-potansiyel eğrileri (■:0, □: 10^{-3} M BİM, ○: 10^{-3} M 5-Nitro BİM ●: 10^{-3} M 2-Metil BİM)	132
Şekil 4.81 Fosfat ve silikat kaplanmış çinkonun 0.5M NaCl çözeltisindeki AC-empedans ve potansiyel-zaman eğrileri (■: kaplamasız, □: Fosfat (20dk), ●: Silikat (20s), ○: Fosfat (20dk) + Silikat (20s).....	134
Şekil 4.82 Fosfat ve silikat kaplanmış çinkonun 0.5M NaCl + 10^{-3} M 2-CH ₃ BİM çözeltisindeki AC-empedans ve potansiyel-zaman eğrileri [□: kaplamasız, ●: Fosfat (20dak), ○: Silikat (20s), ▲: Fosfat (20dak) + Silikat (20s)].....	135
Şekil 4.83 Fosfat ve silikat kaplanmış çinkonun 0.5M NaCl + 10^{-3} M BİM çözeltisindeki AC-empedans ve potansiyel-zaman eğrileri [□: kaplamasız, ●: Fosfat (20dak), ○: Silikat (20s), ▲: Fosfat (20dak) + Silikat (20s)].....	136

Şekil 4.84 Fosfat ve silikat kaplanmış çinkonun 0.5M NaCl +10⁻³ M 5-Nitro BİM
çözeltisindeki AC-empedans ve potansiyel-zaman eğrileri [□: kaplamasız,
●: Fosfat (20dak), ○: Silikat (20s), ▲: Fosfat (20dak) + Silikat (20s)]..... 137

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Bazı önemli referans elektrotların standart hidrojen elektrotuna göre elektromotor kuvvetleri ve şematik gösterimi	8
Çizelge 1.2 Bazı metallerin standart hidrojen elektroduna göre elektrot potansiyelleri .	9
Çizelge 1.3 Değişik oksijen tutucuların LD50 değerleri.....	44
Çizelge 4.1 Çinkonun 1M NaCl + x M BTA ortamında elde edilen korozyon karakteristikleri	74
Çizelge 4.2 Çinkonun 1M NaCl + x M TTA ortamında elde edilen korozyon karakteristikleri	75
Çizelge 4.3 Kaplamasız çinkonun 1M NaCl + x M Na ₂ C ₂ O ₄ ortamında elde edilen korozyon karakteristikleri	78
Çizelge 4.4 10dakika 0.1M MoO ₄ ²⁻ , WO ₄ ²⁻ ve HPO ₄ ²⁻ çözeltisinde bekletildikten sonra 1M NaCl + xM Na ₂ C ₂ O ₄ (x: 0, 10 ⁻² M, 10 ⁻³ M) ortamda 25°C’de elde edilen korozyon parametreleri.....	86
Çizelge 4.5 Çinko bakır ve pirinç için oksalat ve BTA içeren 0.5M NaCl ortamda elde edilen korozyon parametreleri.....	94
Çizelge 4.6 Çinko için oksalat ve BTA içeren 0.5M HCl ortamda elde edilen korozyon parametreleri	97
Çizelge 4.7 Bakır için 0.5 M HCl (●) ve 10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ²⁻ (○), 10 ⁻³ M BTA (■) ve 10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ²⁻ + 10 ⁻³ M BTA (□) içeren 0.5 M HCl ortamda elde edilen korozyon parametreleri	99
Çizelge 4.8 Pirinç için 0.5 M HCl (●) ve 10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ²⁻ (○), 10 ⁻³ M BTA (■) ve 10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ²⁻ + 10 ⁻³ M BTA (□) içeren 0.5 M HCl ortamda elde edilen korozyon parametreleri	101
Çizelge 4.9 Çinkonun oksalat ve TTA içeren 0.5M NaCl ortamında elde edilen korozyon karakteristikleri	104
Çizelge 4.10 Bakırın 0.5M NaCl + x M C ₂ O ₄ ²⁻ + 10 ⁻³ M TTA [x: 0, 10 ⁻² , 10 ⁻³ , 10 ⁻⁴ , 10 ⁻⁵] ortamında elde edilen korozyon karakteristikleri	107

Çizelge 4.11 Pirincin $C_2O_4^{-2}$ ve TTA içeren ortamında elde edilen korozyon karakteristikleri	110
Çizelge 4.12 Çinko, bakır ve pirinç için oksalat ve TTA içeren asidik ortamdaki Korozyon parametreleri	116
Çizelge 4.13 Benzimidazol ve türevlerinin fiziksel ve analitiksel verileri	119
Çizelge 4.14 Çinko, bakır ve pirincin çözeltisinde $10^{-3}M$ derişimlerde BİM, 5-Nitro BİM ve 2-Metil BİM içeren 0.5M NaCl ortamın korozyon parametreleri	123
Çizelge 4.15 Çinko, bakır ve pirincin $10^{-3}M$ BİM, 5-Nitro BİM ve 2-Metil BİM içeren bazik (0.4M NaCl+0.1M NaOH, pH=13) çözeltisindeki ortamlardaki korozyon parametreleri	129
Çizelge 4.16 Pirincin $10^{-3} M$ derişimlerde BİM, 5-Nitro BİM ve 2-Metil BİM içeren 0.5M HCl çözeltisindeki korozyon parametreleri	133
Çizelge 4.17 Bakırın $10^{-3} M$ derişimlerde BİM, 5-Nitro BİM ve 2-Metil BİM içeren 0.5M HCl çözeltisindeki korozyon parametreleri	133
Çizelge 4.18 Fosfat ve silikat kaplanmış çinkonun $10^{-3}M$ derişimde BİM, 5-Nitro BİM ve 2-Metil BİM içeren 0.5M NaCl çözeltisindeki korozyon parametreleri	138

1.GİRİŞ

Metal malzemelerin bozunma reaksiyonuna, hem de bu reaksiyonun neden olduğu zarara “*korozyon*” adı verilir. Türkçeye yabancı dillerden giren korozyon sözcüğü; yenme, kemirilme, aşınma, çürüme, paslanma, bozulma ve yenim gibi sözcüklerle de ifade edilebilir. Metal alaşımların ortamın kimyasal ve elektrokimyasal etkileriyle doğadaki şekline dönüşümü korozyonu ifade eder. Korozyonla metallerin fiziksel, kimyasal, mekanik ve elektriksel özelliklerinde doğal olarak istenmeyen bazı değişiklikler meydana gelir.

Dünyada yeraltında boru hatları, depolama tankları, yapı destekleri, iletişim kabloları ve daha birçok metalik yapı söz konusudur. Bu metalik yapılar toprak ile doğrudan temas veya korunmaz ise korozyona uğrar (Schweitzer, 1983). Metalik malzemenin kullanıldığı her yerde korozyon söz konusudur. Korozyon, metallerin özelliklerini kaybetmeleri neden olduğundan istenmeyen bazı zararlara da yol açar. Endüstrinin her alanında kendini gösteren korozyonun, ekonomik boyutu da çok önemlidir. Korunmayan metal ve metal alaşımlarının bozunmaları önemli bir sorundur. Metallerin çoğu termodinamik olarak doğadaki kararlı olan bileşiklerine dönme eğilimindedir. Zaten metaller bu bileşiklerinden malzeme, enerji, emek ve bilgi kullanmak suretiyle üretilir. Üretilen metal ve alaşımları ise tekrar korozyonla kararlı durumları olan bileşiklerine dönerse, metallerin elde edilmesi için harcananlar boşa gitmiş olur.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Korozyon

Korozyon, metalik malzemelerin içinde bulundukları ortamla reaksiyona girmeleri sonucu, dışarıdan enerji vermeye gerek olmadan, doğal olarak meydana gelir. İçinde su bulunan ortamlarda da korozyon meydana gelir. Bu korozyona "*sulu ortam korozyonu*" adı verilir. Toprak altında, atmosferde veya her türlü sulu kimyasal madde içerisinde meydana gelen korozyon buna örnek olarak gösterilebilir. Yüksek sıcaklıklarda, gaz ortamındaki korozyona ise "*kuru veya yüksek sıcaklık korozyonu*" denir. Kazanların alevle veya sıcak gazlarla temas eden bölgelerinde meydana gelen korozyon, bu tip korozyona örnek olarak verilebilir. Korozyon büyük zararlara yol açtığı gibi önemli bir israf kaynağını da oluşturur.

Malzemenin, çevresiyle kimyasal veya elektrokimyasal etkileşmesi sonucu doğadaki haline dönüşmesi olan korozyon, ülke ekonomisinde de büyük kayıplara neden olmaktadır. Ülkemiz için bir rakam vermek mümkün değilse de, bunu milyarlarla ifade edilecek büyüklükte olduğunu söyleyebiliriz. Korozyonun verdiği bu kayıplar yanında, diğer önemli bir zararı da kısıtlı olan doğal kaynaklarımızın tükenmesine neden olmasıdır. Üstelik korozyona uğrayan malzemenin yeniden kazanılması da, büyük miktarda enerjinin kullanımını gerektirmektedir. Örneğin, korozyona uğramış bir ton demir için dört ton kömüre ihtiyaç vardır. Bu ise sınırlı olan enerji hammaddesinin boşa harcanması demektir. Metal ve alaşımların kullanımı devam ettikçe, korozyonu önlemeye yönelik çabaların önemi de artacaktır.

2.1.1 Korozyonun ekonomik boyutu

Korozyon nedeniyle meydana gelen malzeme, enerji ve emek gibi harcamaların yıllık değeri, ülkelerin Gayri Safi Milli Gelirlerinin (GSMG) % 3 ile %5 arasında değişmektedir. Bu değer önemli bir ekonomik kayıp demektir. Ancak, bu kayıpların önemli bir kısmı önlenabilir bir kayıplardır. Örneğin ülkemizde Devlet İstatistik

Enstitüsü tarafından hazırlanan bir raporda 1986' da, korozyon kayıplarının GSMG'nin %4.64'üne eşit olduğu ve bunun %1.83'ünün önlenabilir korozyon kayıpları olduğu ortaya çıkmıştır.

Metal ve alaşımları aşınmaya karşı korumak için son yıllarda alınan önlemler daha fazla önem taşımaktadır. Günümüzde özellikle gelişmiş ülkelerde Tribology (1990) ve Totik (2003) göre sürtünme ve aşınma problemlerine karşı ortaya koydukları çözümler sayesinde Gayri Safi Milli Hasıla (GSMH) da yaklaşık olarak %1.6 oranında bir iyileşme görülmüştür.

Ayrıca korozyon, çevre kirliliğine de yol açtığından insan sağlığını da tehlikeye sokmaktadır. Bu nedenle, korozyon ve korozyonu önleme ilkelerinin metal malzeme kullanan her alandaki teknik elemanların bilmesinde büyük yararlar vardır.

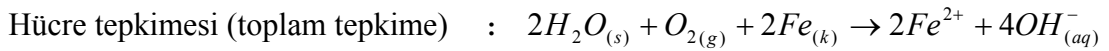
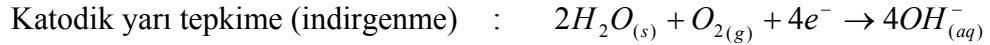
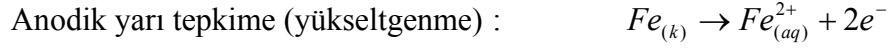
Korozyonu önleme yöntemleri doğru uygulanarak kayıplar %20 ile 40 arasında azaltılabilir. Bu kayıpları önlemek amacıyla araştırmalar devam etmektedir.

2.1.2 Korozyonun meydana gelişi

Metal ve alaşımların yüzeyindeki farklı fazlar bir potansiyel fark oluşturur. Bu bölgelerden potansiyeli daha negatif (aktif) olan ve yükseltgenmenin olduğu yer, *anodik bölge*, potansiyeli daha pozitif (soy) olan diğer bölge ise indirgenmenin olduğu yer, *katodik bölge* dir. Anodik ve katodik bölgelerin oluşmasıyla korozyon meydana gelir. Anot ve katot bölgelerinde meydana gelen bileşiklere ise “*korozyon ürünleri*” denmektedir. Bu ürünlerin malzeme yüzeyinde birbiriyle etkileşmeleri olasıdır. Bu durumda korozyon ürünleri gözle görülebilir duruma da gelebilir. Ayrıca,

- i) Metal ve alaşımdaki yapısal farklılıklar,
- ii) Farklı iki metal veya alaşımın birbirine temas,
- iii) Metalin farklı oranlarda bulunduğu bölgelerin oluşması da potansiyel fark oluşturabilir.

Katodik bölgede indirgenme sonucu maddenin birikmesi, anodik bölgede ise yükseltgenme sonucu maddenin elektron kaybederek iyon halinde çözünmesi yani korozyona uğraması söz konusudur. Örneğin nötr, havaya açık su içerisindeki demirin korozyonundaki anot ve katot yarı tepkimleri



Katotta oluşan hidroksit (OH⁻) anyonları anoda doğru hareket ederken, katoda hareket eden demir (Fe⁺²) katyonlarıyla karşılaşır. Bu iyonlar birleşerek demir (II) hidroksit [Fe(OH)₂] oluştururlar. Oluşan demir (II) hidroksit hemen çözelti içerisindeki oksijenle birleşerek, pas olarak adlandırılan demir (III) hidroksiti oluşturur. Anot bölgesinde yükseltgenme olayı sonucunda metalin çözünmesi, serbest elektronların sayısı ile orantılı olarak değişmektedir. Anodik bölgeden katoda giden akım şiddetinde bir azalma, metal yüzeyindeki çözünmenin ya da korozyonun yavaşladığını ifade eder.

Toplam tepkime denkleminde yer alan tepkimeye giren (reaktifler) bileşenlerin ve ürünlerin (oluşanlar ya da çıkanlar) “Standart Serbest Entalpi farkı ($\Delta G^0 = 0$)” sıfır olduğunda hücre pil olarak çalışmaz, dolayısıyla korozyon meydana gelmiyor demektir. Ancak bu denklemde olaya giren element ya da bileşiklerin standart serbest entalpileri hesaplandığında tepkimeye giren maddelerin toplam serbest entalpileri $\sum \Delta G_{gir.}^0$, oluşan ürünlerin standart serbest entalpileri $\sum \Delta G_{ür.}^0$ toplamından büyük ($\Delta G_{gir.}^0 > \Delta G_{ür.}^0$) olduğundan tepkime kendiliğinden gerçekleşir ve hücredeki standart serbest entalpi değişimi negatiftir ($\Delta G_{ür.}^0 < 0$). Bu durumda demirin paslanma olayı gerçekleşir.

$$\sum \Delta G_{kor.}^0 = \sum \Delta G_{ür.}^0 - \sum \Delta G_{gir.}^0$$

Hücre tepkimesinde yer alan ürünlerin ve girenlerin standart serbest entalpi farkı, korozyon tepkimesinin tepkime serbest entalpisini verir. Korozyon hücresinde alınıp verilen elektron sayısı n , Faraday sabiti ise F olmak üzere korozyon hücresinin potansiyeli ($E_{\text{hücre}}$),

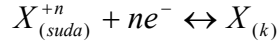
$$E_{\text{hücre}} = \frac{-\Delta G_{\text{kor}}}{n.F}$$

şeklindeki bir bağıntı ile verilebilir. Korozyon hücresine ait serbest enerji veya hücre potansiyelinin bir kısmı anodik reaksiyonun, bir kısmı katodik reaksiyonun belirli bir hızla gelişmesi için harcanırken bir kısmı ise sistemin direncini yenmek için harcanır. Sistemin direnci ne kadar yüksek ise harcanacak serbest enerji de o kadar fazla olur. Dolayısıyla toplam serbest enerjiden anodik ve katodik reaksiyonlara harcanan pay azalırsa, korozyon hızı dolayısıyla korozyonun oluşması yavaşlar. Pas çözeltinin alkalitesine, oksijen oranına ve karıştırılmasına göre ya demir yüzeyinden uzakta ya da korozyonun daha da ilerlemesini önleyecek uzaklıktaki bir yerde oluşur. Bazı durumlarda hidrojen gazı katotta çok yavaş birikerek metal yüzeyinde, bir hidrojen gaz filmi oluşturarak korozyonu yavaşlatır. Elektrolitte çözünen oksijen, metal yüzeyinde indirgenince hidrojen iyonları ile tepkimeye girerek su oluşturur ve böylece korozyonun devam etmesi sağlanır. Demir ve su için film giderme hızı katoda temas eden suda çözülmüş oksijenin etkin derişimine bağlıdır. Bu derişimin değeri havalandırma derecesi, hareket miktarı, sıcaklık ve çözülmüş tuzların bulunup bulunmaması gibi etkenlere de bağlıdır.

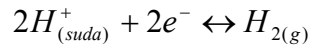
2.1.3 Standart elektrot potansiyelleri

Metaller, çözeltelerde az ya da çok mutlaka çözünür. Elektrot metali çözündüğünde katyonlar çözelteye geçer, çözünme sonucu açığa çıkan elektronlar ise metal yüzeyinde

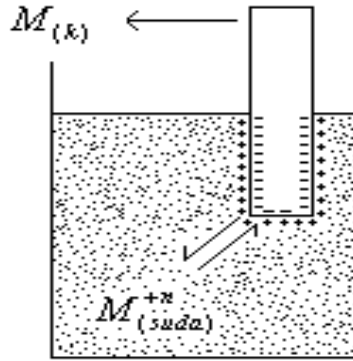
kalır. Böylelikle metal üzerinde eksi yük fazlası oluşur ve metal eksi yük ile yüklenir. Bu çözünme olayı denge kuruluncaya kadar devam eder.



Denge kurulduğunda çözeltideki (+) yüklerle elektrottaki (–) yükler arasında oluşan potansiyel farkına “*Elektrot Potansiyeli*” adı verilir. Elektrot potansiyelleri genellikle Standart Hidrojen Elektrotu (SHE) göre verilir. SHE, 25°C sıcaklıkta 1M H⁺ iyonu çözeltisine platin tel daldırılıp, telin üzerine 1 atm basınçta H₂ gazı gönderilerek elde edilir. Buna göre, SHE için,



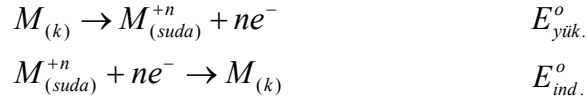
yazılan yarı tepkimesinin potansiyeli sıfır kabul edilmiştir (E^o_{SHE} = 0).



Şekil 2.1 Metal / çözelti denge potansiyelin şematik gösterimi

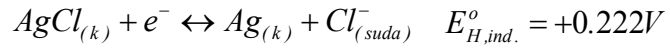
M metalinin yükseltgenme eğilimi standart hidrojen elektrotuna göre büyükse, elektrotun çözeltiye değdiği noktada metal negatif, çözelti ise pozitif yüklenir. Bu durumda çözeltinin potansiyeli metalin potansiyelinden büyük olur ve bu tür metallere “*aktif metaller*” adı verilir.

M metalinin yükseltgenme eğilimi standart hidrojen elektrotuna göre küçükse, az da olsa çözünen metal katyonları indirgenerek çözeltiden elektrot yüzeyine geçerek elektrodu pozitif, çözelti ise eksi yüklenir. Metalin potansiyeli çözeltininkinden büyüktür. Bu tür metallere “soy” ya da “yarı soy metaller” denir. Genel olarak, M metalin yükseltgenme ve indirgenme yarı tepkimeleri aşağıda gösterilmiştir. Standart yükseltgenme yarı potansiyeli $E_{yük.}^o$ ve standart indirgenme yarı potansiyeli $E_{ind.}^o$ şeklinde gösterilmiştir.



Elektrot potansiyelleri bir yardımcı elektrot ile ölçülebilir. Bu yardımcı elektrotlar, potansiyeli pek fazla değişmeyen çeşitli referans elektrotlardır. Bu tezde referans elektrot olarak, doymuş gümüş/gümüş klorür elektrot kullanılmıştır.

Bu referans elektrot, gümüş metali ile gümüş metalin az çözünen tuzu ($AgCl_{(k)}$) ve bu tuzun anyonunu içeren bir çözeltiden oluşmaktadır. Gümüş/gümüş klorür referans elektrodun $25^{\circ}C$ deki standart elektrot potansiyeli $+0.222$ Volt olup, yarı tepkime aşağıda verilmiştir.



Çizelge 2.1’de gümüş/gümüş klorür elektrot ve diğer referans elektrotların potansiyelleri standart hidrojen elektrotuna göre verilmiştir.

Çizelge 2.1 Bazı önemli referans elektrotların standart hidrojen elektrotuna göre elektromotor kuvvetleri ve şematik gösterimi

Referans Elektrotlar	Gösterilişi	EMK, Volt (1atm, 25°C)
Standart Hidrojen Elektrot	Pt, H ₂ (1atm) / H ⁺ (a=1)	0.000
Doygun Kalomel Elektrot	Hg / Hg ₂ Cl ₂ , KCl (doy.)	+0.244
Gümüş / Gümüş Klorür Elektrot	Ag / AgCl, KCl (doygun)	+0.222
Gümüş / Gümüş Klorür Elektrot	Ag / AgCl, Cl ⁻ (deniz suyu)	+0.266
Bakır / Bakır Sülfat Elektrot	Cu / CuSO ₄ /CuSO ₄ (doygun)	+0.316

Korozyon ve Önlenmesi, Prof. Dr. Saadet ÜNERİ, Korozyon Derneği, 1987 Ankara / Türkiye

Elektrot potansiyelleri ya da elektromotor kuvvetlerinin mutlak değerleri belirlenemediğinden karşılaştırma yolu ile bağlı büyüklüklerinin bulunması yoluna gidilmiştir. Bunun için başlangıç noktası olarak hidrojen elektrot alınmış ve standart koşullarda hidrojen elektrodun potansiyeli 0.000 Volt olarak kabul edilmiştir. Standart koşullar, hidrojen gazının 1 atmosfer, sıcaklık 25°C ve hidrojen iyonların aktifliği 1 dir. Yapılan çalışmalarda genellikle Standart Hidrojen Elektrot (SHE) referans elektrot olarak tercih edilmez. Çünkü hidrojen gazının basıncını 1 atm de ve çözeltideki H⁺ iyonlarını birim aktivitede tutmak güçtür. Bu sebeple çözeltiden sürekli hidrojen gazı geçirilmesini gerektirir. Diğer elektrotların ya da yarı hücrelerin elektromotor kuvvetleri hidrojen elektroduna karşı ölçülerek, elektromotor kuvvetleri büyüklüklerine göre düzenlenen çizelgeler elde edilmiştir (Çizelge 2.1). Hidrojen elektrodun pratikte kullanılması güçlükler çıkardığından daha kullanışlı başka referans elektrotlar yapılmış ve bunların standart hidrojen elektroda karşı potansiyelleri ölçülmüştür.

Çizelge 2.2 Bazı metallerin standart hidrojen elektroduna göre elektrot potansiyelleri

Elektrot yarı tepkimesi	$E_{ind.}^o$ (V)
$K_{(suda)}^{+1} + e^- \rightarrow K_{(k)}$	-2.93
$Ca_{(suda)}^{+2} + 2e^- \rightarrow Ca_{(k)}$	-2.87
$Na_{(suda)}^{+1} + e^- \rightarrow Na_{(k)}$	-2.71
$Mg_{(suda)}^{+2} + 2e^- \rightarrow Mg_{(k)}$	-2.37
$Be_{(suda)}^{+2} + 2e^- \rightarrow Be_{(k)}$	-1.70
$Al_{(suda)}^{+3} + 3e^- \rightarrow Al_{(k)}$	-1.66
$Mn_{(suda)}^{+2} + 2e^- \rightarrow Mn_{(k)}$	-1.18
$2H_2O_{(suda)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2OH_{(suda)}^-$	-0.83
$Zn_{(suda)}^{+2} + 2e^- \rightarrow Zn_{(k)}$	-0.76
$Cr_{(suda)}^{+3} + 3e^- \rightarrow Cr_{(k)}$	-0.74
$Fe_{(suda)}^{+2} + 2e^- \rightarrow Fe_{(k)}$	-0.44
$Cd_{(suda)}^{+2} + 2e^- \rightarrow Cd_{(k)}$	-0.40
$In_{(suda)}^{+3} + 3e^- \rightarrow In_{(k)}$	-0.34
$Ti_{(suda)}^{+1} + e^- \rightarrow Ti_{(k)}$	-0.33
$Co_{(suda)}^{+2} + 2e^- \rightarrow Co_{(k)}$	-0.28
$Ni_{(suda)}^{+2} + 2e^- \rightarrow Ni_{(k)}$	-0.25
$Sn_{(suda)}^{+2} + 2e^- \rightarrow Sn_{(k)}$	-0.14
$Pb_{(suda)}^{+2} + 2e^- \rightarrow Pb_{(k)}$	-0.13
$2H_{(suda)}^+ + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$	0.00
$Cu_{(suda)}^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu_{(k)}$	+0.34
$Cu_{(suda)}^{+1} + e^- \rightarrow Cu_{(k)}$	+0.52
$Ag_{(suda)}^{+1} + e^- \rightarrow Ag_{(k)}$	+0.80
$Pd_{(suda)}^{+2} + 2e^- \rightarrow Pd_{(k)}$	+0.83
$Hg_{(suda)}^{+2} + 2e^- \rightarrow Hg_{(k)}$	+0.85
$Pt_{(suda)}^{+2} + 2e^- \rightarrow Pt_{(k)}$	+1.20
$Au_{(suda)}^{+3} + 3e^- \rightarrow Au_{(k)}$	+1.50
$Au_{(suda)}^{+1} + e^- \rightarrow Au_{(k)}$	+1.68

2.2 Korozyonun Önlenmesi

Korozyonu önlemek çeşitli biçimde sağlanabilir.

- Saf Metal Kullanarak
- Alaşım Elementi Katarak
- Isıl İşlem Uygulayarak
- Uygun Tasarım Yapılarak
- Katodik Korumayla
- İnhibitör Kullanarak
- Yüzey Kaplama

2.2.1 Saf metal kullanımı

Çoğu uygulamalarda saf metal kullanılarak malzemenin korozyona karşı direnci artırılabilir. Bu yöntem ile malzeme yüzeyinde oluşan homojen olmayan kısımlar en aza indirilir. Böylece potansiyel farkı oluşmayacağından korozyon büyük ölçüde önlenir.

2.2.2 Alaşım elementi katma

Metallerin korozyona karşı dirençleri birbirinden farklıdır. Bazı metaller kolaylıkla korozyona uğrar. Bu tür metallere aktif metallerdir. Bu tür metallerin kullanımını arttırmak amacıyla alaşım elementleri katılmaktadır. Böylece oluşan alaşımlar

korozyona daha dirençli hale getirilmektedir. Örneğin, ostenitik paslanmaz çelikler 880 ile 1380°C arasındaki sıcaklıklardan soğutulduğunda tane sınırlarında krom karbürler çöker. Bu çökme, çeliği taneler arası korozyona duyarlı hale getirir. Bu tür korozyonu önlemek için ya karbon oranını düşürmek, ya da karbürleri daha kararlı bir şekle dönüştürmek gerekir. Karbürleri daha kararlı bir duruma dönüştürmek için, çeliğe

titanyum ve kolombiyum katılır. Karbona karşı ilgileri yüksek olan bu elementler, yüksek sıcaklıkta ostenit fazı içinde çözünmeyen daha kararlı karbürler oluştururlar. Bunun sonucunda, krom ile birleşmesi için çok az karbon kalır ve çelik stabilize edilmiş olur.

Bazı alaşım elementleri de malzemenin yüzeyinde gözeneksiz oksit filmleri oluşturarak veya oluşmasına yardım ederek malzemenin korozyona karşı direncini artırırlar. Örneğin; bakır alaşımlarına katılan mangan ve alüminyum, paslanmaz çeliğe katılan molibden ve alüminyuma katılan magnezyum bu malzemelerin korozyon dirençlerini artırır.

2.2.3 Isıl işlem

Döküm parçalarının çoğunda segregasyon meydana gelir. Bu parçalara homojenizasyon, çözündürme veya stabilizasyon gibi ısıtım işlemler uygulanarak iç yapıları homojen hale getirilir ve korozyon dirençleri artırılır. Gerilmeli korozyona karşı duyarlı olan metal ve alaşımların korozyon dirençlerini artırmak için de soğuk şekillendirmeden sonra gerilim giderme işlemleri yaygın olarak uygulanmaktadır.

2.2.4 Uygun tasarım

Parçanın korozyon eğilimini en aza indirmek için uygun tasarım yapılmalıdır. Elektromotif seride birbirine uzak olan elementler arasındaki temastan kaçınılmalıdır. Eğer bu başarılamazsa, galvanik korozyonu önlemek için plastik veya kauçuk kullanılarak metal malzemelerin birbiriyle teması önlenmelidir. Şekil 8 a'da benzer olmayan metallerin birleşmesi durumunda oluşan galvanik korozyon olayı görülmektedir. Alüminyum, çeliğe göre daha anot olduğundan, çelik levhaları birleştirmek için kullanılan alüminyum perçinlerin korozyona uğramaları beklenebilir.

Eğer alüminyum levhaları birleştirmek için çelik perçinler kullanılırsa, alüminyum levhada oluşan galvanik korozyon perçinlerin gevşemesine veya işlevini yapamaz hale gelmesine neden olabilir. Metal levhalarla perçin ve cıvatanın temas ta olduğu bölge, yumuşak ve yalıtkan bir malzeme ile ayırarak veya temas eden yüzeylere önce çinko kromat daha sonra alüminyum boya sürmek suretiyle bu tür korozyon önlenabilir. Cıvata gibi birleştiricilerin temas noktaları plastik veya metal olmayan manşon (bilezik), pul ve sızdırmazlık parçalar ile yalıtılabilir.

2.2.5 Katodik koruma

Katodik koruma, temelde elektriksel temas halindeki bir metalin korozyona uğrayan kısmı ile aktif olan bir metalin birleştirilmesi sonucunda sağlanır. Katodik korumada, korozyondan korunmak istenen metal, katot yapılarak galvanik bir pil oluşturulur. Bu tür korumayı sağlamak için, genelde çinko ve çinko alaşımları, magnezyum ve alüminyum kullanılır. Buna kurban edilen anot yöntemiyle katodik korunur denir. Bazı durumlarda ise bir doğru akım gerilim kaynağı aracılığı ile korunan maddeye akım verilerek sağlanır. Bu durumda anot karbon, grafit veya platin gibi malzemelerden oluşur. Bu uygulama ile yeraltında korunan binlerce boru, iskele, tank, gemi ve kablo vardır. Boruların korunması için anotlar borudan 2,4-3,0 m uzağa gömülür. Anot olarak seçilen metal veya alaşım bir kablo ile boru hattına bağlanır.

Katodik korumanın ilk uygulamaları İngiltere ve ABD’de 1910-1912 yılları arasında yapılmıştır. Bu tarihten itibaren katodik koruma Dünya çapında yaygınlaşmıştır.

Bakır gövdeli savaş gemilerinin çinko anotlarla korunabileceği 1824’de Sir Humphrey Davy tarafından açıklanmıştır. Böylece İngiltere deniz kuvvetleri komutanlığı ‘*katodik koruma*’ yapmak için çinko blokları, bakır plaka kaplı geminin tekne kısmına tutturarak bakırın korozyonunu görülebilir bir oranda önleyebilmiştir. Ancak yapılan bu koruma

sistemin gövdeye monte edilen anotlardan dolayı gemilerin hızında bir yavaşlama olduğunu fark ettiklerinde, bu koruma yönteminden vazgeçmişlerdir.

Günümüzde gemilerin katodik korumayla korunmasından vazgeçilmemiştir. Bu amaçla gemilerin dümen veya pervane bölgesine çinko ve magnezyum anotlar bağlanarak katodik koruma sağlanmıştır. Ayrıca endüstriyel ve evlerimizde kullanılan su ısıtıcılarında, ve su tanklarında katodik koruma sırasında yaygın olarak magnezyum anotlar kullanılmaktadır.

2.2.6 Korozyon önleyicisi (inhibitör) kullanımı

Korozyonu önlemek amacıyla, korozyon ortamına eklenen maddelere “*inhibitör*” adı verilir. İnhibitör olarak organik ya da inorganik maddeler kullanılabilir. Bu maddeler, çoğu durumlarda metal yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluşturarak korozyonu önler. İnhibitör seçimi yapılırken, inhibitörün sağlık açısından zararlı olmamasına dikkat etmek gerekir. Ayrıca inhibitör düşük derişimde de en iyi koruma yapabilmelidir. Literatürde bu derişim yaklaşık binde bir molardır. İnhibitörler doğrudan kullanılamazlar. Ancak otomobil radyatörlerinde kullanılan antifiriz karışımı veya soğutma sisteminde kullanılan suyun içerisine katılabilirler.

Bu tezde inorganik maddeler olarak sodyum molibdat (Na_2MoO_4), sodyum tungstat (Na_2WO_4), sodyum fosfat (Na_2HPO_4), sodyum oksalat ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) kullanılmıştır. Organik inhibitörler olarak da BTA, TTA, BİM ve BİM türevleri kullanılmıştır. İnhibitör derişimi olarak ise 10^{-3}M olarak seçilmiştir.

2.2.7 Yüzey kaplama

Yüzey kaplamaları; metal ve metal olmayan kaplamalar olmak üzere iki gruba ayrılabilir. Metal kaplamalar sıcak daldırma, elektrokaplama, difüzyon ve mekanik kaplama gibi yöntemlerle yapılır. Pratikte korozyona karşı en çok çinko ve alüminyum kaplama kullanılsa da, sıvı metale daldırma yöntemiyle, çeliğin çinko, kalay, kadmiyum, alüminyum veya kurşun ile kaplanması da çok geniş uygulama alanı bulunmuştur.

Galvanizasyon olarak bilinen çinko kaplama, daha çok çelik malzemelere uygulanır. Bu nedenle atmosfere açık ortamda kullanılan çatı malzemeleri, levhalar, tel ve tel ürünleri, çelik sacdan üretilen malzemeler, borular, buhar kazanları ve yapı çelikleri genelde çinko kaplanır. Çeliğin ısıya ve korozyona karşı dayanımını artırmak için de alüminyum kaplama kullanılır. Çinko kaplama yerine bazen kadmiyum kaplama yapılsa da ancak bu kaplama atmosfere açık ortamlarda çinko kaplama kadar iyi sonuç vermez. Bazı makine parçalarının veya çeşitli aletlerin korozyon ve aşınma dirençlerini artırmak ve görünümünü iyileştirmek için de krom kaplama yapılır. Krom kaplama daha çok otomobil parçalarına, su tesisatlarına, metal eşyalara ve çeşitli aletlere uygulanır. Nikel kaplamalar esas olarak krom, gümüş, altın ve rodyum kaplamaların altında bir tabaka oluşturmak amacıyla kullanılır. Nikel korozyona karşı dayanıklıdır, ancak atmosferden etkilenecek matlaşır. Bakır kaplama, özellikle çinko esaslı dökümlerde, nikel ve krom kaplamaların altında taban oluşturma amacıyla kullanılır.

Boya ve organik maddeler içeren metal olmayan kaplamalar, esas olarak parça yüzeylerinin korunması ve görünümünün iyileştirilmesi için kullanılır. Boya, malzeme yüzeyinde koruyucu bir film oluşturur ve bu film çatlamadığı veya soyulmadığı sürece metal malzemeyi korozyondan korur. Metalik malzemelerin içerisinde bulundukları korozif ortamla reaksiyona girmeleri sonucunda yüzeylerinde tuz veya oksit filmi oluşur. Bu tür filmler de korozyondan korunma amaçlı kaplama görevi yaparlar.

2.3 Korozyonun eşitleri

Başlıca korozyon eşitleri aşağıda sıralanmıştır.

- Genel korozyon
- Galvanik ya da metal çifti korozyonu
- Aralık korozyonu (crevice)
- Çukurcuk (pitting)
- Taneler arası korozyon (intergranular)
- Seçimli korozyon (selective leaching or parting)
- Erozyon korozyonu
- Gerilmeli korozyon çatlaması(Stress corrosion cracking)

Bu korozyonlar az çok birlikte olabilir.

2.3.1 Genel korozyon

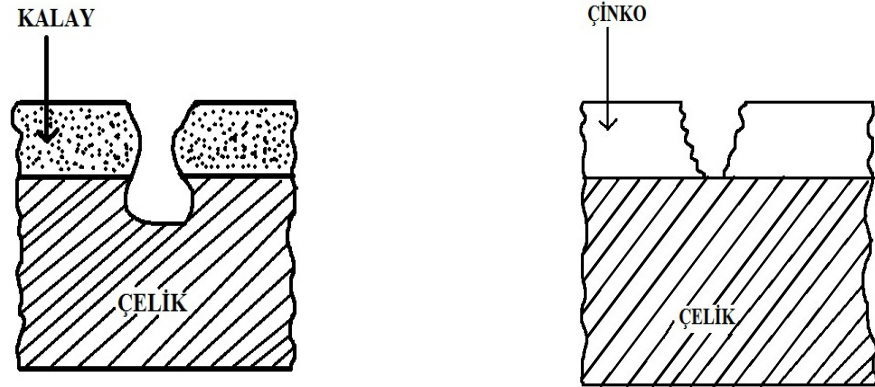
Korozyonun en genel tırüdür. Yşzeyin her yanında kimyasal ya da elektrokimyasal tepkimenin aynı biçimde yşrşmesi ile metal yşzeyi aynı biçimde aşınır. Metal giderek incelir ve işe yaramaz hale gelir. Açık havada duran bir demir levhanın her yanı aynı derecede paslanır. Genel korozyona *homojen dağılımlı korozyon* da denir. Genel korozyona karşı korunma,

- i) Boyama
- ii) İnhibitör
- iii) Katodik koruma uygulanarak yapılır.

2.3.2 Galvanik ya da metal çifti korozyonu

Korozif ya da iletken bir ortama birbirine benzemeyen iki metal daldırılırsa aralarında genellikle bir potansiyel farkı doğar. Bu potansiyel farkı altında elektronlar birinden diğerine doğru akar.

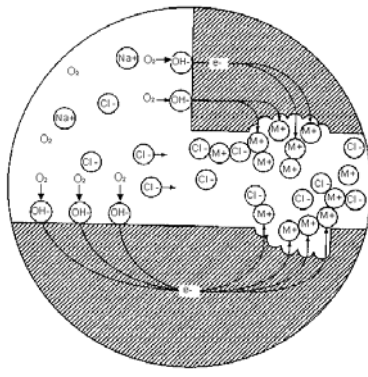
Korozyona karşı dayanıcı az olan metalin korozyonu birbirine iletkenle bağlanmamış duruma oranla genellikle artar ve daha dayançlı olanın korozyonu ise azalır. *Az dayançlı metal anot, daha dayançlı meta lise katot olur.* Bu tür korozyonlarda katot korozyona az uğrar. Elektrik akımı birbirine benzemeyen metallerle ilgili olduğundan bu tip korozyona ‘galvanik korozyon ya da metal çifti korozyonu’ denir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 Kalay ve çinko ile kaplanmış çelik yüzeyinde galvanik korozyon (Üneri, 1987)

2.3.3 Aralık korozyonu

Çoğu kez, korozif ortamdaki metal yüzeyindeki yarıklar da, aralık içlerinde ya da metal yüzeyindeki örtülmüş yerlerde şiddetli yerel korozyon olur. Bu tip korozyonlar, genel olarak durgun çözeltilerdeki conta yüzeyleri, yüzeydeki birikintilerin cıvata ve perçin başlarının altındaki aralıklarda olur (Şekil 2.3).



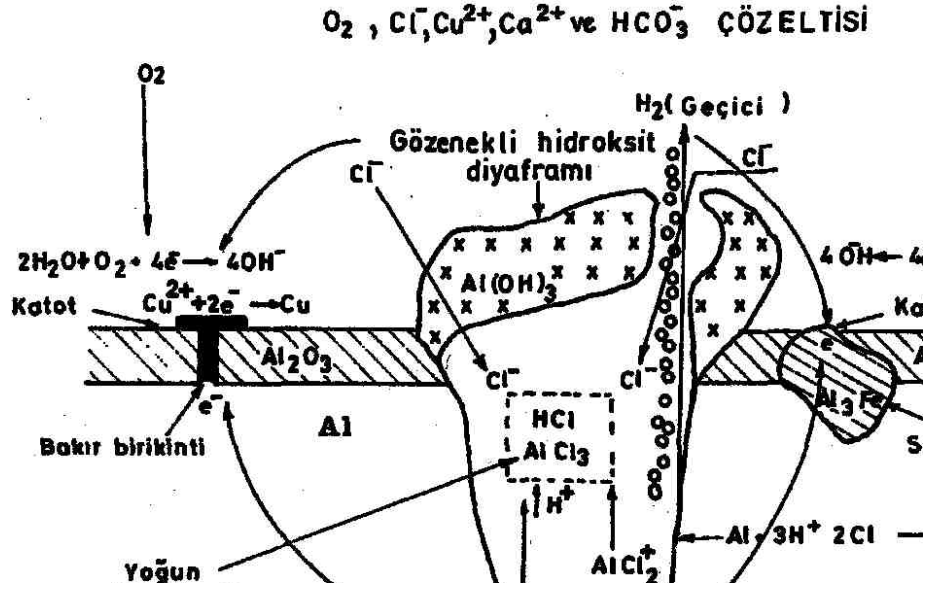
Şekil 2.3 Aralık korozyonu (Üneri, 1987)

2.3.4 Çukurcuk korozyonu

Korozyon sonucu bir metal yüzeyinde delikçikler, çukurcuklar oluşursa bu tip korozyona *çukurcuk korozyonu* ya da *karıncalanma* denir. Çukurcukların çapları küçük ya da büyük olabilir. Bu noktacıklar birbirlerinden uzak veya çok yakın olabilirler.

Birbirlerine çok yakın olurlarsa pürüzlü bir yüzey görüntüsü söz konusudur. Çukurcuk korozyonu gizlice oluşan ve en yıkıcı korozyon türüdür. Malzemenin delinmesi sonucu yapılan iş aksar.

Çoğu kez çukurcukları bulmak, onların küçüklükleri ve üzerlerinin korozyon ürünleri ile kapanması nedeniyle çok güç olur. Ayrıca nicel olarak ölçmek ve çukurcuk korozyonu yayılma derecesini karşılaştırmakta zordur. Çünkü çukurcukların sayısı ve derinliği zamanla değişir. Laboratuvar testleri ile çukurcuk korozyonunu önceden tahmin etmek de zordur. Çukurcuk korozyonu bazen birkaç ay bazen de birkaç yıl gibi uzun zaman sonra başlayabilir.

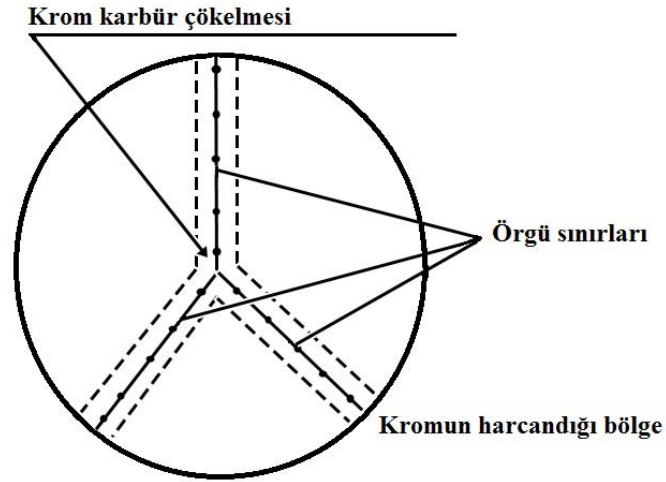


2.3.5 Taneler arası korozyon

Bazı koşullar altında tanelerin ara yüzeyleri tepkimelere çok yatkın olur. Bunun sonucu olarak da taneler arası korozyon olur. Örgüdeki tanelerde bağıl olarak korozyon az olur. Ancak sınırlarında söz konusu olan aşınmalara *taneler arası korozyon* denir. Alaşım parçalanıp dayanma gücünü yitirir.

Taneler arası korozyon, örgü sınırındaki katışkılar, örgü sınırındaki bölgelerinde alaşım katkı maddelerinden birinin artması ya da bu elementlerden birinin azalmasından kaynaklanabilir. Alüminyum içinde çözünürlüğü az olan demirin, örgü sınırı bölgelerinde demirin birikmesine ve taneler arası korozyona uğramasına neden olduğu gösterilmiştir. Yüzey gerilimine dayanarak, pirincin içinde örgü sınırlarında çinkonun daha çok biriktiği saptanmıştır.

Taneler arası korozyonun en belirgin özelliği kütle azalmasının çok küçük olmasına karşılık korozyon hızının örgü sınırları bölgelerinde çok yüksek oluşudur. Korozyon örgü sınırlarında alaşımın tüm kesiti boyunca ilerler. Yapının dış görünümü ve ölçülerinde bir değişiklik gözlenmez. Fakat alaşımın örgü sınırları boyunca korozyona uğradığı bölgede mekanik dayanç azalır (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 Taneler arası korozyonu (Üneri, 1987)

2.3.6 Seçimli aşınma

Korozyonla alaşımdaki bir bileşenin aşınmasına *seçimli aşınma* denir. En tanınmış örnek pirinçten çinkonun korozyonla uzaklaşmasıdır. Bu olaya dezinkifikasyon denir. Benzer olay diğer alaşımlarda da gözlenir. Alaşımdan seçimli olarak alüminyum, demir, kobalt, krom ya da diğer elementler de uzaklaşır. Seçimli aşınma, dealüminikasyon, dekobaltifikasyon gibi deyimler yaratmak yerine bu olayın tümü için kullanılan genel bir terimdir.

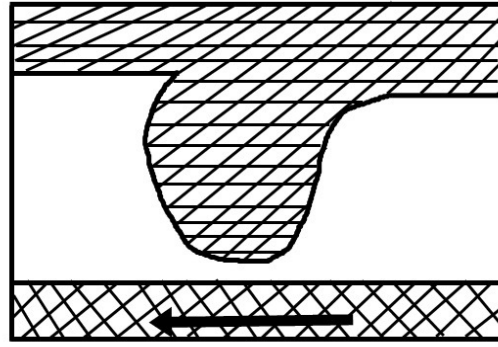
2.3.7 Erozyon korozyonu

Bir metal ile koroziv ortam arasındaki bağıl hareket nedeniyle metalin aşınma ya da parçalanma hızının artmasına *erozyon korozyonu* denir. Genellikle bu hareket oldukça hızlıdır ve mekanik yıpranma ya da aşınma etkisi de söz konusudur.

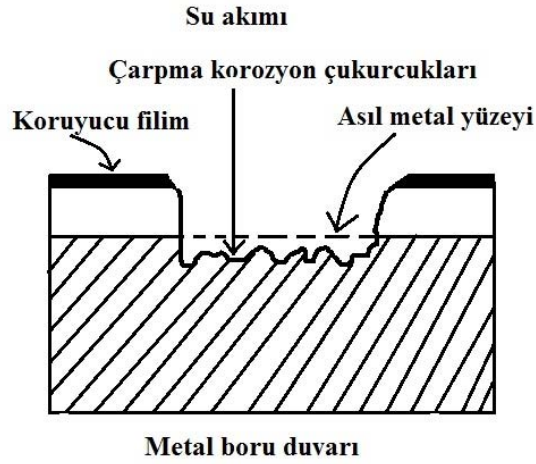
Metal yüzeyden iyon halinde çözünerek uzaklaşır ya da katı korozyon ürünleri oluşturur. Bu korozyon ürünleri mekanik olarak metal yüzeyinden uzaklaşır. Erozyon korozyonunun görünüşü kendine özgüdür; yivler, hendekler, dalgalar, yuvarlakça delikler, oluklar ve at nalı biçiminde olanları da vardır.

Metal ya da alaşımların çoğu erozyon korozyonunu karşı duyarlıdır. Birçoklarının bu korozyona karşı duyarlılıkları yüzeylerinde oluşan filme (pasiflik) bağlıdır. Bunlara örnek olarak alüminyum, kurşun ve paslanmaz çelikler verilebilir. Bu koruyucu filmler yıprandığı ya da hasara uğradığı zaman metal ve alaşımlar hızla erozyon korozyonuna uğrarlar.

Erozyon korozyonu çeşitli ortamlarda olabilir. Örneğin gazlar, sulu çözeltiler, organik sistemler ve sıvı metallerdir. Örneğin sıcak gazlar bir metali oksitleyebilir ve sonra yüksek hızdaki gaz ile savrulup gidebilir. Diğer durumda ise koruyucu film oluşturur. Akan sıvı ile değmekte olan her çeşit ekipman erozyon korozyonuna uğrayabilir. Bunlardan biri boru sistemleridir. Özellikle bağlantı, dirsek, T-boruları, vanalar, pompalar, atıcılar, merkezkaç noktaları ısıtma ve soğutma boruları örnek olarak verilebilir.



Suyun akış yönü



Su akımı

Çarpma korozyon çukurcukları

Koruyucu filim

Asıl metal yüzeyi

Metal boru duvarı

Şekil 2.6. a. Evlerdeki sıcak su borularında gözlenen erozyon korozyonu,
b. Boru içindeki erozyon korozyonu (Üneri, 1987)

2.3.8 Yorulma ve yorulmalı korozyon

Yorulma, dönemli olarak yinelenen gerilim altında bir metalin kırılma eğilimi olarak tanımlanır. Yorulma olayında en belirgin görünüş, metal yüzeyinin geniş bir kısmını parlak düz küçük bir kısmının ise pürüzlü ve kristalleşmiş görünmesidir. İncelemeler yorulma çatlağının gelişmesi sırasında dönemli olarak sık sık uygulanan gerilimin metal yüzeyine çekiçleme gibi bir etki yaptığını göstermiştir.

Yorulmalı korozyon, korozif bir ortamda yorulma direncinin düşmesi olarak tanımlanır. Genellikle yorulmalı korozyonda, korozyon ürünleri ile kaplı geniş bir bölge ve son kırılma sonucu küçük bir pürüzlü bölge söz konusudur.

2.4 Korozyon hızını belirleme yöntemleri

Bir metalin korozyona uğraması, iletken bir ortamda çözünmesi demektir. Çözünmenin az yada çok olması, bulunduğu çevresel faktörlere bağlıdır ve metalin korozyona olan yatkınlığının bir ifadesidir. Bu ifade, korozyon hızı adı altında değişik yöntem ve şekillerle saptanır. Korozyon hızını belirlemek için kullanılan yöntemleri şöyle sıralayabiliriz (Aksüt 1989, Üneri 1998).

Kimyasal yoldan korozyon hızı;

1. Korozif ortamda bulunan metalin kütle kaybının ölçülmesi,

Elektrokimyasal yoldan korozyon hızı;

2. Gaz ölçüm metodu
3. Tafel ekstrapolasyon yöntemi,
4. Katodik polarizasyon eğrilerinde Tafel bölgelerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu,
5. Lineer polarizasyon yöntemi
6. Alternatif akım empedas ölçme yöntemi (Mansfeld 1973, Aksüt 1989, Sykes 1990, Trethewey ve Chamberlain 1995, Üneri 1998) ile belirlenir.

2.4.1 Kütle kaybı yöntemi

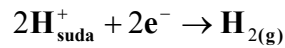
Bu yöntemle korozyon hızı belirlenirken çözünmenin homojen olması ve korozyon ürünlerinin ya tamamen çözünür ya da uygun çözeltide çözünerek metal yüzeyinden uzaklaşması gerekir. Korozyon akımı faraday yasalarından yararlanılarak şu eşitliğe göre bulunabilir;

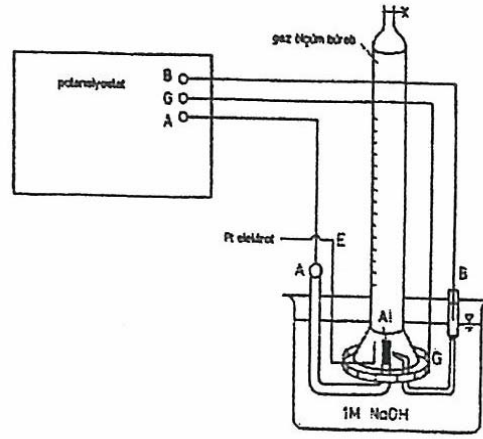
$$i_{kor} = \frac{\Delta m \cdot n \cdot F}{M \cdot S \cdot \Delta t}$$

Bu eşitlikte kütle kaybı Δm , korozyona uğrayan metalin çözeltiye geçme değerini n , Faraday sabiti F (96485 Kulon), zaman aralığı Δt , metalin mol kütlesi M ve yüzey alanı ise S olarak verilmiştir. Korozyon hızını kütle kaybı yöntemiyle belirlemek hem zaman alır hem de kesin sonuç vermeyebilir. Bu yüzden günümüzde elektrokimyasal yöntemlerle akım-potansiyel eğrilerinin incelenmesi daha çok önem kazanmıştır. Genel olarak bir metal sulu çözeltide litrede 0.06 mg'dan daha az çözünüyorsa korozyona uğrayan kabul edilir (Üneri, 1981).

2.4.2 Gaz ölçüm metodu

Korozyon süresince oluşan gaz ürünlerinin miktarı belirlenerek de tepkimeye giren madde miktarı dolayısıyla korozyon hızı bulunur. Korozyon esnasında oluşan hidrojen miktarı ölçülerek korozyon hızı ölçülebilir. Hidrojen gazı ölçme deney düzeneği şekil 2.7'de verilmiştir.





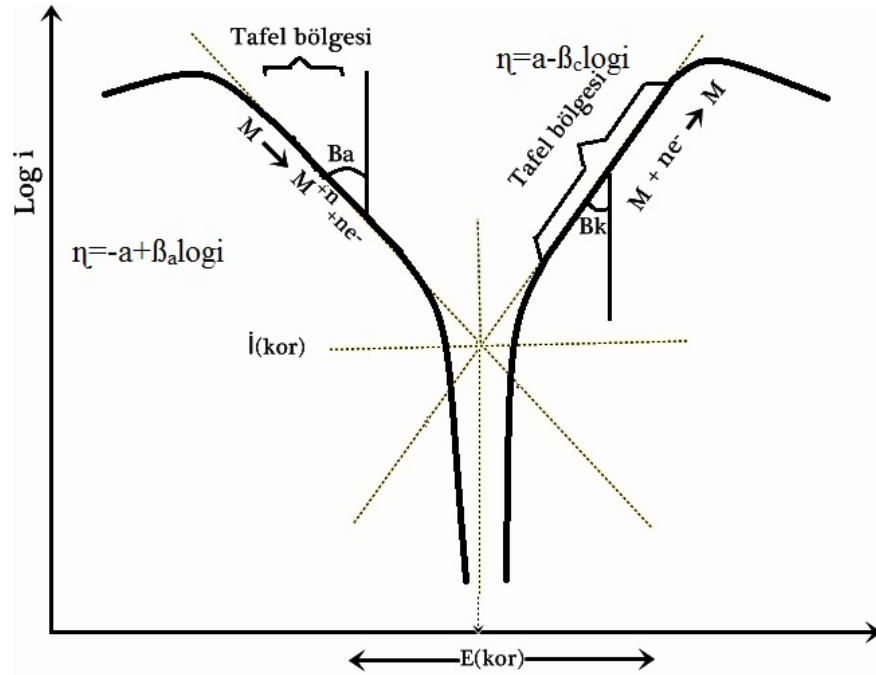
Şekil 2.7 Hidrojen gazı ölçüm deney düzeneği (Heitz vd 1983)

2.4.3 Tafel ekstrapolasyonu yöntemi

Anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinin Tafel bölgelerinin korozyon potansiyeline ekstrapole edilmesiyle korozyon akımı yani korozyon hızı belirlenir. Anodik ve katodik Tafel bölgeleri bir arada elde edilmediği zaman sadece birinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu ile de korozyon hızı bulunabilir. Korozyon olayları bir tek çözünme tepkimesinden oluşmaz. Elektrot yüzeyinde birçok indirgenme ve yükseltgenme tepkimesi birlikte yürür. Özellikle alaşımlar için bu tepkimeler daha çok karmaşıktır.

Bu yüzden elektrokimyasal yöntemlerle korozyon olayı incelenirken tüm sistemin davranışını topluca gösteren karma potansiyel kuramından yararlanılır. Tek bir elektrokimyasal olayda, yükseltgenme akımının indirgenme akımına eşit olduğu potansiyele denge potansiyeli (E_d), iki veya daha fazla indirgenme ve yükseltgenme tepkimesinin birlikte yürüdüğü bir ortamda toplam indirgenme akımının toplam yükseltgenme akımına eşit olduğu potansiyele ise korozyon potansiyeli (E_{cor}) denir. Doğrudan ölçülmeyen bu akıma korozyon akımı (I_{cor}) denir. Korozyon akımının elektrodun yüzey alanına bölünmesiyle de elde edilen akım yoğunluğu (i_{cor}), metalin korozyon hızını verir.

Akım-potansiyel eğrileri, ya akım ya da potansiyellerden birinin kontrollü olarak değiştirilmesiyle diğerinin aldığı değerler grafiğe geçirilerek elde edilir. Korozyona uğrayan bir metal için anodik ve katodik Tafel eğrileri deneysel yoldan belirlenir. Deney sonuçları grafiğe geçirildiğinde çizgisel olan kısımlar uzatılır ve kesim noktalarında o sistem için Korozyon hızı bulunur. i_{kor} ve korozyon potansiyeli E_{kor} şekil 2.8’de gösterilmiştir.



Şekil 2.8 Tafel Ekstrapolasyonu yöntemi ile korozyon akımının (i_{kor}) bulunuşu (Üneri, 1987)

şekil 2.8’de görüldüğü gibi korozyon potansiyeli civarında polarizasyon eğrileri lineer bölge gösteriyorlarsa korozyon hızı hakkında kantitatif bilgi elde edilebilir. Bu lineer kısımlar Tafel bölgesidir.

2.4.4 Katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi

Katodik polarizasyon eğrileri yardımı ile korozyon hızı belirleme yöntemi ilk defa 1955'te Stern (Stern 1958) tarafından önerilmiştir. Önerilen yöntem ile yalnızca katodik polarizasyon eğrisi elde edilir. Yöntemin duyarlılık derecesi yüksek olup, çok küçük korozyon hızını kısa sürede belirlemek ve sistemin korozyon hızını sürekli olarak denetlemek mümkündür. Ancak, bu yöntemin uygulamasında birçok sınırlama vardır. Doğruluğundan emin olmak için Tafel bölgesi en az on kat bir akım yoğunluğu bölgesinde uzanmalıdır. Birçok korozyon sistemlerinde, bu duruma derişim polarizasyonu ve diğer etkenler nedeniyle erişilemez. Ayrıca, bu yöntem yalnız bir indirgenme olayı içeren sisteme uygulanır. Çünkü birden çok indirgenme olayının yürüdüğü sistemlerde Tafel bölgesinde sapma olur. Bu yöntem özellikle, direnç polarizasyonu nedeniyle anodik Tafel eğrisi elde edilmiyorsa korozyon hızının çabuk belirlenmesinde kullanılır.

2.4.5 Lineer polarizasyon yöntemi

Günümüzde, korozyon hızının belirlenmesinde polarizasyon direnci yöntemi veya çizgisel polarizasyon yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem ile ilk çalışmayı yapanlar, 1955'te Simmons, 1957'de Skold ve Larson'dur. Adı geçen bilim adamları, yapmış oldukları deneylerde potansiyel ile katodik ve anodik akım arasında doğrusal bir ilişkinin varlığını ortaya çıkarmışlardır. Yöntemin kurama bağlı temelleri ise 1957'de Stern ve Geary (Stern ve Geary 1957, Stern 1958, Üneri 1987) tarafından verilmiştir. Stern ve Geary aktivasyon polarizasyonu tarafından denetlenen bir sistemde, korozyon potansiyeline yakın olarak uygulanan ΔE ($\pm 10\text{mV}$) potansiyel farkı ile devreden geçen ΔI akımı arasında aşağıdaki bağıntının geçerli olabileceğini göstermişlerdir.

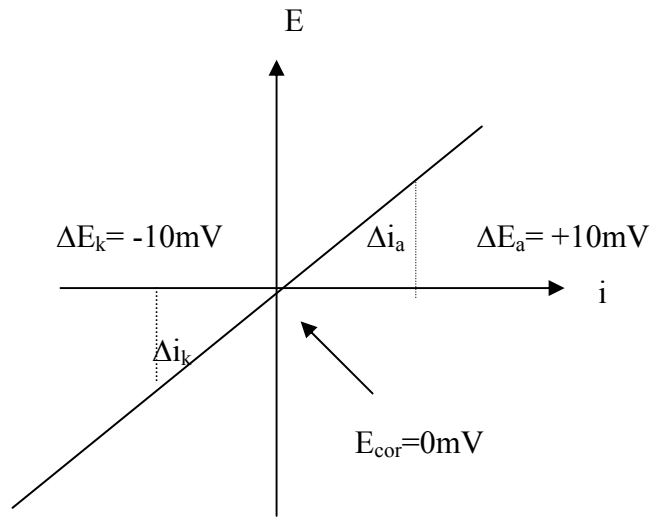
$$i_{kor} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)} \cdot \frac{\Delta I}{\Delta E} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)} \cdot \frac{1}{R_p} = \frac{B}{R_p}$$

Buradaki i_{kor} korozyon akımını, β_a anodik, β_c katodik Tafel doğrularının eğimidir.

Burada, akım-potansiyel doğrusunun eğimi polarizasyonu direncinin tersi, yani

$\Delta I/\Delta E=1/R_p$ 'dir. R_p polarizasyon direncini göstermektedir.

Akım yoğunluğu-potansiyel eğrisinin korozyon potansiyeli dolayındaki doğrusal kısmın eğiminden polarizasyon direnci, bunun Stern-Geary eşitliğinde yerine konulması ile de korozyon hızı belirlenebilir.



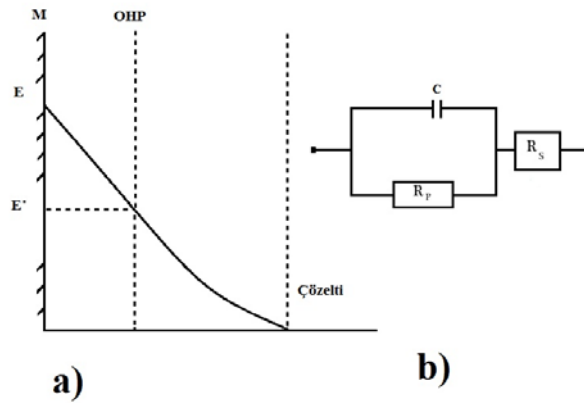
Şekil 2.9 Polarizasyon direncini belirlemek amacıyla çizilen bir akım potansiyel eğrisi

2.4.6 Alternatif akım empedans yöntemi (AC empedans)

Son yıllarda geniş kullanım alanı bulan alternatif akım empedans ölçme tekniği ile korozyon hızı belirlenebildiği gibi, kaplamaların korozyon direnci, dielektrik ölçümleri, elektroorganik sentezde adsorpsiyon ve desorpsiyon mekanizmaları saptanabilir. AC

yöntemi korozyon hızının bulunmasının esası Stern-Geary eşitliğindeki polarizasyon direncinin belirlenmesidir.

Yöntemin esası, metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan çift tabakanın uygulanan alternatif akım ile empedansının ölçülmesine dayanmaktadır. Yöntemin uygulanmasında, çift tabaka kapasitesi ve metal yüzeyi ile çözeltinin iç kısmı arasındaki dirençlerden oluşan bir “elektronik eşdeğer devre” tasarlanarak polarizasyon direnci belirlenmeye çalışılmıştır. Bulunan polarizasyon direnci (R_p) değeri Stern-Geary eşitliğinde yerine konularak, korozyon hızı hesaplanır. Yöntemin esası basit bir korozyon sisteminde metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan elektrokimyasal çift tabakanın, C kapasiteli bir kondansatöre eşdeğer olduğu varsayılarak şekil 2.10. a, b’de elektronik eşdeğer devreler verilmektedir.



Şekil 2.10. a. Metal/çözelti ara yüzeyindeki potansiyelin dağılım şeması,
b. Metal / çözelti yüzeyin elektronik eşdeğer devresi

şekil 2.10’da metal M, metalin elektrolit içindeki potansiyeli E, zeta potansiyeli E' , dış hemholtz tabakası OHP, çift tabakanın kapasite eşdeğeri C, polarisasyon direnci ise R_p ’yi göstermektedir. Şekil 2.10.b’deki devreye göre toplam empedans (Z) aşağıdaki bağıntıda hesaplanabilir.

$$Z = R_s + R_p / (1 + jWC R_p) \quad (4.1)$$

Burada R_s çözelti direncini, W alternatif akım frekansını ($W = 2\pi f$) ve $j = (-1)^{1/2}$ göstermektedir. Bu bağıntının düzenlenmesi ile, aşağıdaki bağıntı bulunur.

$$Z = R_s + R_p / [1 + (jWC R_p)^2] - j(WC R_p^2) / [1 + (jWC R_p)^2] \quad (4.2)$$

Elde edilen bu Bağıntının sağ tarafındaki ilk iki terim gerçek empedans (Z'), son terim ise kompleks empedans (Z'') olarak tanımlanmaktadır.

$$Z' = R_s + R_p / [1 + (jWC R_p)^2] \quad (4.3)$$

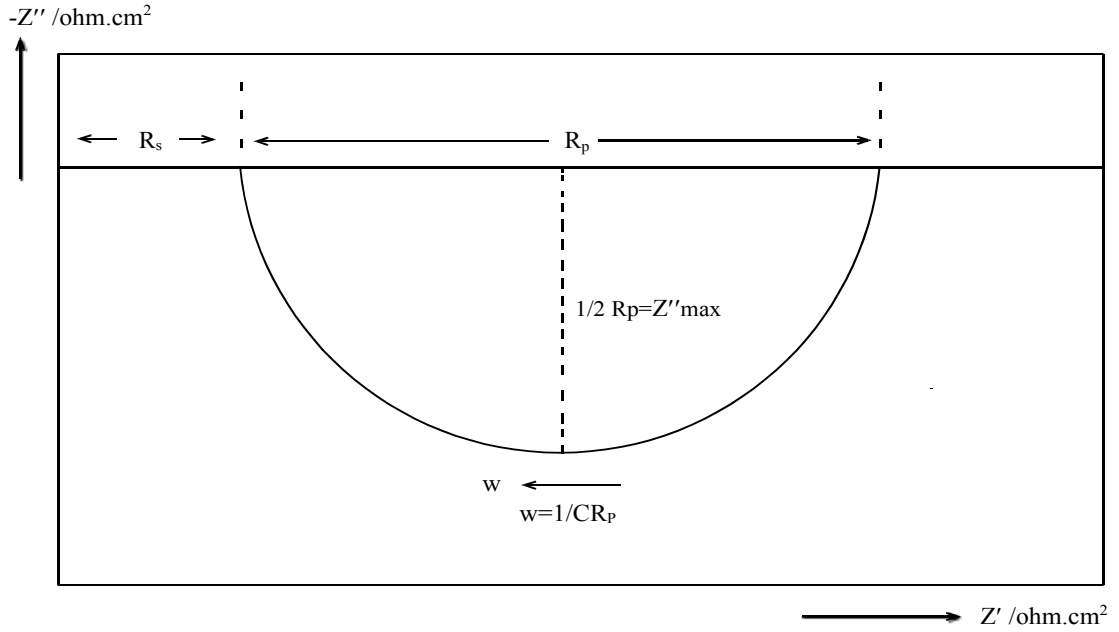
$$Z'' = -j(WC R_p^2) / [1 + (jWC R_p)^2] \quad (4.4)$$

Olarak yazılıp (4.2) ve (4.3) bağıntıları arasında W yok edilirse aşağıdaki yarım daire denklemi elde edilir.

$$Z' - [R_s + R_p/2]^2 + (Z'')^2 = [R_p/2]^2 \quad (4.5)$$

(4.5) bağıntısının ifade ettiği geometrik şekil, Şekil 2.11'de gösterilmiştir.

Yazılan bağıntılarda, kompleks diyagramdaki çözelti direnci (R_s) ile polarizasyon direncini (R_p) belirlemek olanaklıdır. Fakat teorik olarak elde edilen (4.5) bağıntısına göre yarım daire olması gereken deney sonuçları gerçekte sağlanmamaktadır. Literatürde bu sapmalar bazı düzeltme faktörleri ile giderilmeye çalışılmış ancak bir düzeltme faktörü henüz önerilmemiştir (Erbil 1987).



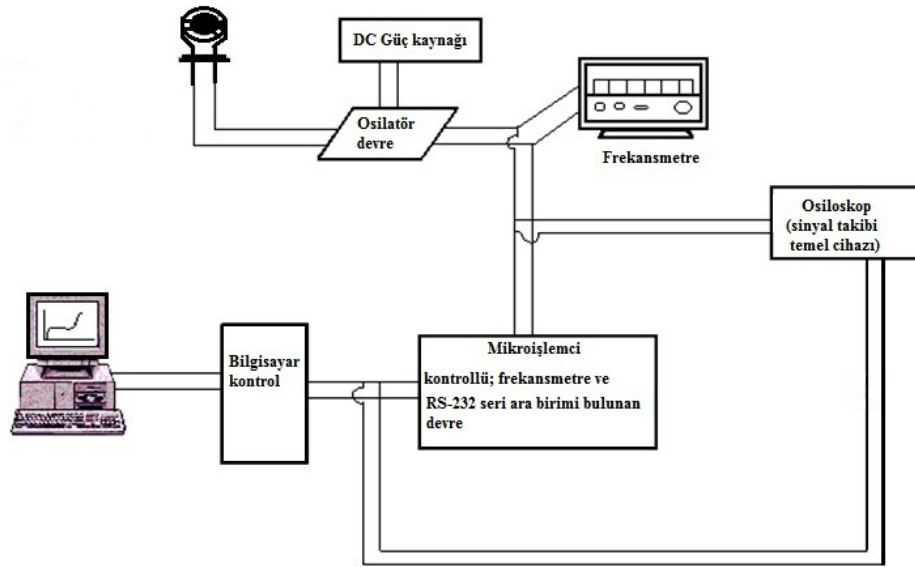
Şekil 2.11 Teorik empedans diyagramı

Bu yöntemin yüksek dirençli ortamlarda da korozyon olaylarına uygulanabilmesi yönetime üstünlük sağlar.

2.4.7 Elektrokimyasal kuartz kristal mikrodenge sistemi (QCM)

Kuartz Kristal Mikrodenge (Quartz Crystal Microbalance, QCM) sistemi, Kuartz' tan yapılan bir kristalin titreşim frekansında meydana gelen değişimlerden, kristal üzerindeki kütle değişiminin ölçülmesi prensibine göre çalışmaktadır. Kuartz kristal üzerine tutturulan metal elektrot çalışma elektrodu görevi görmektedir. Elektrokimyasal hücre içinde potansiyostat cihazı ile birlikte kullanılması sonucu EQCM sistemi oluşturulmaktadır. Sistemin frekans aralığı 1 - 10 M Hz dir. Nanogram seviyelerinde madde değişikliği algılanarak, tepkimeye giren madde miktarındaki değişiklikler çok hassas biçimde hesaplanabilmektedir.

Bu yöntem kimyasal ve biyolojik sıvılarda bulunan maddelerin analizleri için geliştirilen bir yöntemdir. Kristal yüzeyleri arasına belirli voltta gerilim uygulayan bir güç kaynağı, uygulanan bu gerilim karşısında kristalin titreşmesini sağlayan geri dönüşümlü bir osilatör ve frekans ölçümünü gerçekleştirecek bir frekansmetreden oluşmaktadır. Analizi yapılacak madde affinite ve adsorpsiyon nedeniyle, kristal yüzeyinde birikir. Kristalin yüzeyinde kütle artışı ile kristalin titreşim frekansı düşer. Kristalin titreşim frekansı ölçülür ve kaydedilir. Kristal, analizi yapılacak maddeyi bulunduran ortama yerleştirilir. Meydana gelen kütle artışı kristalin titreşim frekansını tekrar düşürür. Frekans sayıcıda okunan değer ile kristalin sahip olduğu temel frekans değeri arasındaki fark alınarak kristal yüzeyine adsorplanan madde miktarı hesaplanır.



Şekil 2.12 Kuartz kristal mikrobalsans sisteminin deney düzeneği

QCM sisteminde kuartz kristal, iki metal elektrot arasına yerleştirilmiştir. Bu elektrotlar arasına uygulanan gerilim karşısında kuartz kristal belirli bir frekansta titreşmektedir. Kristal yüzeyinde sadece bu elektrotlar arasında kalan bölge aktiftir. Bu sebeple titreşim elektrot tabakasının olduğu yerde maksimumdur. Kristal üzerinde o bölgeden uzaklaştıkça titreşim hızlı bir şekilde azalmaktadır. Bu yöntem ile korozyon çalışmalarında yüzey kaplamaları, tek tabaka kaplama, nanomartiküllerin adsorpsiyonu

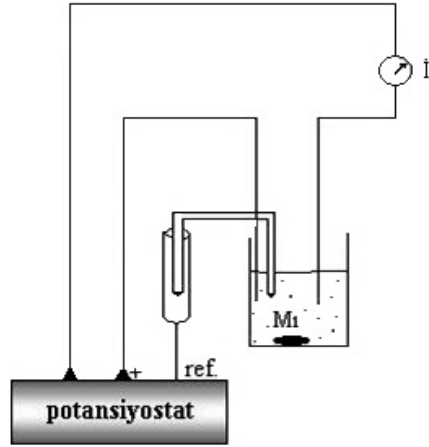
ve ayrıca iyon ve çözücü geçişi, polimer adsorpsiyonu ve desorpsiyonu, elektroaktif polimerler ve biyosensör çalışmaları yapılabilmektedir.

2.5 Akım-Potansiyel Eğrilerini Elde Etme Yöntemleri

Akım-potansiyel eğrileri potansiyostatik ve galvanostatik yöntem olmak üzere iki şekilde elde edilir.

2.5.1 Potansiyostatik yöntem

Polarizasyon eğrilerini elde etmek için yaygın olan potansiyostatik yöntem kullanılır. Kullanılan potansiyostatlar bir yandan elektroliz devresine akım veren bir elektrik kaynağı görevini üstlenirken diğer yandan elektroliz hücresinde söz konusu metalin potansiyelini önceden belirlenen bir değerde tutmak için gereken akım şiddetini özel düzenleyici aracılığıyla ayarlar. Yani potansiyeli denetleyerek potansiyele bağlı akım şiddetinin değişimi ölçer. Potansiyostatik yöntem potansiyelin değişim hızına bağlı olarak da sınıflandırılır. Potansiyel sürekli belli bir hızda değiştirilip, buna karşı akım değişimi gözleniyorsa buna *potansiyodinamik yöntem*, potansiyel adım adım değiştiriliyorsa buna karşılık gelen akım büyüklükleri kaydediliyorsa buna *yarı kararlı potansiyodinamik yöntem* ve potansiyel belirli miktarda değiştirilip, akımın sabit kalması beklenir ve akım sabit kalınca, potansiyel yeniden değiştiriliyorsa da buna *kararlı potansiyodinamik yöntem* denir. şekil 2.13'de potansiyostatik yöntem şeması verilmiştir.

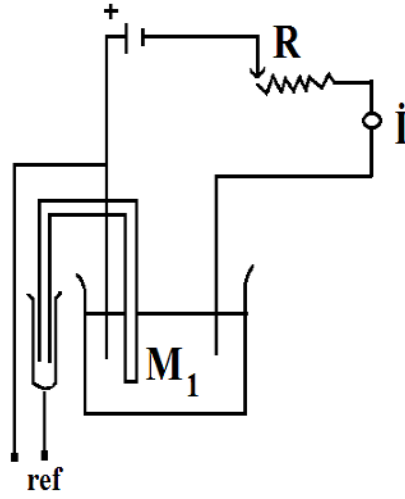


Şekil 2.13 Potansiyostatik yöntem

2.5.2 Galvanostatik yöntem

Polarizasyon eğrilerinin elde edilmesinde yakın zamana değin galvanostatik yöntem uygulanmaktaydı. Galvanostatik yönteme göre anodik ya da katodik polarizasyon eğrileri elde etmek üzere incelenen metal anot olarak bağlanıp belirli bir akım, R direnci değiştirilerek, bu elektrotlara uygulanır ve onları karşılayan potansiyeller yüksek dirençli bir voltmetre ile ölçülür. Yani akım sabit tutulup, potansiyel değişimi gözlenir. Yarı kararlı ve kararlı galvanostatik yöntem olmak üzere iki şekilde uygulanır (Üneri 1998).

Akım-potansiyel eğrileri yardımıyla malzemenin korozyon hızı, inhibitör etkinliği, anodik koruma potansiyeli, pasifleşme durumu, çukur oluşma ve kritik çukur oluşma potansiyeli gibi çeşitli korozyon özellikleri belirlenir. şekil 2.14'te galvanostatik yöntemin şeması verilmiştir.



Şekil 2.14 Galvanostatik yöntem

2.6 Sulu Ortamlardaki Korozyon Hızını Etkileyen Faktörler

Sulu ortamlardaki korozyon hızını etkileyen faktörler;

- a) Sıcaklık
- b) Basınç
- c) Yapıtın Geometrik Şekli
- d) Mekanik Faktörler
- e) Biyolojik Faktörler
- f) pH
- g) Bileşim
- h) Çözünmüş Gazlar

olarak sıralanabilir.

a) Sıcaklık

Sıcaklığın artması ya da azalması özellikle atmosferik bakımdan çok önemlidir. Sıcaklık düştüğü zaman atmosferdeki nem metalik yapıtlar üzerinde yoğunlaşır. Yoğunlaşırken atmosferdeki kirlilikler de nemde çözünür.

Atmosferde SO₂, SO₃ ve NO₂ gibi gazların bulunması halinde halindeki sıvı su filmi içinde asit oluşur. Oluşan asit, nemin koroziyetliğini artırır. Sıcaklığın yükselmesi ile metalik yapıt üzerindeki nem buharlaşır ancak içinde bulunan safsızlıklar metal yüzeyinde kalır. Sıcaklık tekrar düştüğünde yeni nem ve yeni safsızlıklar metal yüzeyinde çökelmiş bulunan eski safsızlıklar üzerinde çökerek safsızlığın derişimini artırır. Sıcaklığın periyodik olarak değışmesi süresince bu çökelmeler devam edeceğinden ortam gittikçe daha koroziyet olur ve korozyon da gittikçe daha tehlikeli hale gelir. Sıcaklığın korozyon hızına etkisi Arrhenius bağıntısıyla açıklanabilir. Tepkime hızı aşağıdaki bağıntıyla verilir.

$$k = A.e^{-E_a / RT}$$

Burada k hız sabiti, E_a aktivasyon enerjisi, R gaz sabiti ve T sıcaklığı, ifade etmektedir. Genellikle sıcaklık arttıkça, tepkime hızı sabiti, dolayısıyla korozyon hızı artar. Aktivasyon enerjisini, akım yoğunluğu-sıcaklık değışiminin eğimden hesaplamak mümkün (Shreir 1979, Bazzi vd. 1995) olup, bu tepkimenin oluşumunu anlamamızı sağlar.

b) Basınç

Basınç etkisi hem mekanik hem de elektrokimyasaldır. Metallerin bulunduğu ortama göre, korozyonu azalttığı gibi arttırması da söz konusudur.

Örneğin, sağladığı yeterli oksijenle pasifleşen bir yüzeyde, mekanik olarak açılan bir çukurda korozyon hızlı olabilir.

c) Yapıtın Geometrik Şekli

Yapıtların geometrisi çeşitli amaçlar için kullanılmaktadır. Fakat mümkün olduğunca yapıt geometrisi homojen olmalıdır. Örneğin malzemeler tasarlanırken keskin dirsekli ve ölü noktalı yerlerin olmamasından kaçınılmalıdır. Yoksa yanlış tasarım iş kazalarına ya da boru hatlarında çatlak, erezyon oluşumuna olanak verir. Özellikle boru sistemlerinde yapılacak korumada anot yerlerini seçerken, aktif potansiyel ya da korumaya karşı ölü noktalar bırakmayacak şekilde seçilmelidir. Koruma akımının yüzeyin her tarafına aynı oranda ulaşması gibi önlemler alınarak mekanik faktörler en aza indirilmelidir.

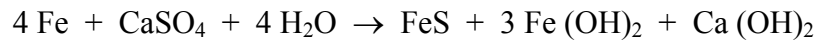
d) Mekanik Faktörler

Mekanik gerilimler korozyon hızını etkileyen bir diğer faktördür. Metallerin hazırlanması sırasındaki gerilimler daha çok ısıtma işlemlerinden kaynaklanır. Ayrıca dövme, çekiçleme, kalıplama vb. işlemlerinde de gerilimler oluşur.

e) Biyolojik Faktörler

Mikrobiyolojik korozyon, organizmaların metabolik faaliyetleri sonucunda direkt ve indirekt olan korozyon işlemiyle metalin bozunmasıdır (MIC). Bu faktör, yer altında gömülü yapıların korozyonunda önemlidir. Aerobik ve anaerobik bakteriler korozyonu hızlandırıcı ortam oluşturur. Doğrudan korozyona katılan mikroorganizmalar da söz konusudur.

Bazı sülfat indirgeyici bakteriler, hidrojenaz enzimi içerirler ve bu enzim sayesinde H₂'yi enerji kaynağı olarak kullanabilirler. Korozyon işlemiyle ilişkili biyokimyasal reaksiyon için klasik olan teori hidrojenaz enzimiyle katodik depolarizasyondur. Metal yüzeyinden H₂'nin uzaklaştırılması hidrojenaz enzimi sayesinde olur. Bu etki çukur korozyonunda ikinci bir role sahiptir. Anerobik bakteriler metabolizmalarında elektron alıcısı olarak sülfatları, hidrojen sülfite indirger bu da çözeltiye geçmiş demir iyonları ile demir sülfidi oluşturarak korozyona neden olur.

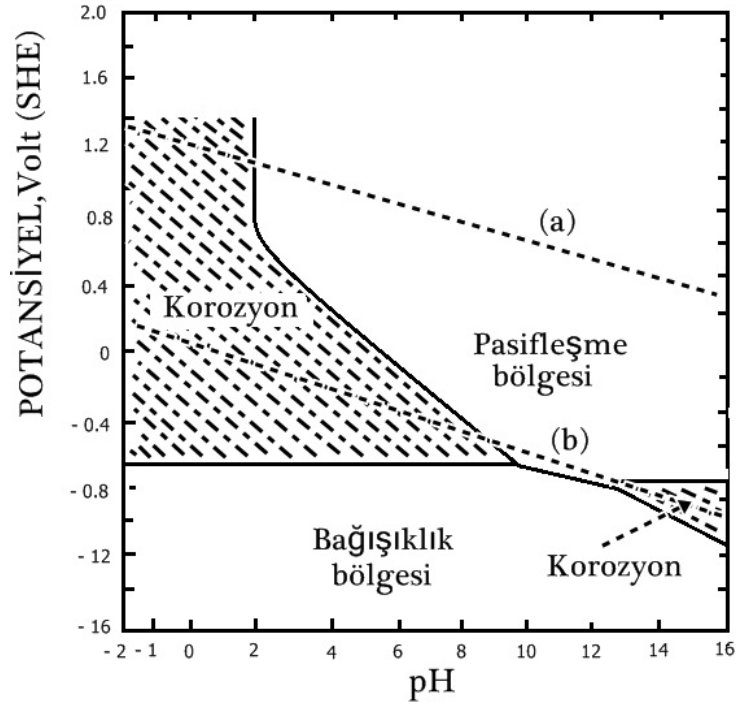


Mikrobiyolojik bakteriler kadar makrobiyolojik organizmalarda (mantarlar, küfler vb.) korozyona neden olurlar (Erbil 1984). Mikrobiyolojik korozyonu önlemek için katodik koruma yapılabilir.

f) pH'nın Etkisi

Korozyon davranışını belirleyen en önemli çevresel faktör pH değeridir. Korozyon kontrolünde pH önemli bir faktördür. Buhar kazanlarında korozyona neden olan başlıca etkenlerden biri düşük pH'dır.

Genellikle asidik ortamlarda korozyona uğrayan malzemenin pH'ı yükseltilerek korozyonu azaltılabilir. pH aynı zamanda malzemenin gerilim korozyonu çatlamasını ve çukur korozyonuna dayancını etkiler. Bu etki oldukça karmaşık ve ortama bağlı olduğundan genellemeler yapmakta fayda vardır. Ayrıca inhibitörlerin etkin olduğu bir pH aralığı vardır. Bu nedenle inhibitör seçiminde ortamın pH değeri önemlidir. Örneğin demirin sulu ortamdaki korozyonuna pH'ın etkisi için potansiyel-pH diyagramı, demirin sulu ortamlarla iyon ve oksitler arası reaksiyonlar dikkate alınarak çizilmiş diyagram şekil 2.15'te verilmiştir.



Şekil 2.15 Demir-su sistemi için potansiyel-pH diyagramı

g) Bileşim

Saf metallere elementler katılarak istenilen özellikte ya da amaçlarla yönelik olarak alaşımlar elde edilir. Alaşımları oluşturan elementlerin bileşimleri korozyon hızına önemli etkiler yapmaktadır. Bu değişim genelde maddenin korozyon hızının daha düşük olması şeklinde ya da maddenin daha iyi korunması istenir. Ancak malzemedeki bileşimlerin oranları değiştikçe malzeme dayanımı da o oranda değişir. Bileşime katılan elementlerden birinin yükseltgenme potansiyeli büyük olduğu durumda bu element atmosferik bir ortamda oksitlenerek malzeme yüzeyini oksit tabaka ile korur. Örneğin paslanmaz çelikler genelde % 12 ile 24 arasında krom içerir. Aktif anot olan krom ortamdaki oksijen ile kısa sürede çeliğin yüzeyinde ince, sert ve dayanıklı krom oksit tabakası oluşur. Bu şekilde pasif hale gelen çelik paslanmaz çeliğe dönüşür. Ancak pasiflik (pasfizasyon) için mutlaka oksijenli bir ortam gereklidir.

Safsızlık arttıkça anot-katot bölgeleri oluşur. Ancak çok saf metallerde anot-katot bölgeleri oluşmaz. Saf metallerde anot-katot bölgeleri oluşmaması sonucu bir potansiyel fark da oluşmaz. Oluşmayan potansiyel fark nedeniyle korozyon hızı da çok yavaştır.

Safsızlık arttıkça potansiyel fark artmakta ve buna bağlı olarak da korozyon hızı artmaktadır. Metal atomlarını bir arada tutan bağ kimyasal bağ türlerinden biri olan metalik bağdır. Metaller bulunduğu ortamlarda elektron verme eğilimindedir. Bu elektronlar bir elektron denizi oluşturarak metal atomlarını bir arada tutar. Metal atomların son yörüngelerinde bulunan oynak elektronlar metal atomlarının etrafına dağılmış bir şekilde bulunmaktadır.

h) Çözünmüş Gazlar

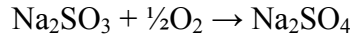
Buhar kazanlarında korozyona neden olan başlıca etkenlerden biri çözünmüş gazlardır. Bu gazlar genellikle özellikle oksijen ve karbondioksittir. Bu kazanlarda korozyonun azaltılması için korozyonu hızlandırıcı etki gösteren çözünmüş gazlar (O_2 ve CO_2 gibi) veya birikintinin oluşması önlenmeli ve oluşan birikinti temizlenmelidir. Oksijen korozyonunu önleyici kimyasallar şunlardır:

- Sodyum Sülfid

Sodyum Sülfid, su içindeki çözünmüş oksijen ile çok hızlı reaksiyona girerek sodyum sülfata dönüşür. Böylelikle oksijenin koroziv etkisini yok etmiş olur. 1 ppm çözünmüş oksijen için teorik olarak 7,88 ppm sodyum sülfite ihtiyaç vardır. Fakat kazan besleme suyunda hava ile temasın fazla olması nedeni ile her ml çözünmüş oksijen için 12 ppm katalize edilmiş sodyum sülfid kullanılması gerekir.

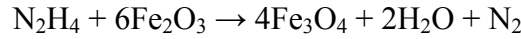
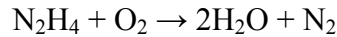
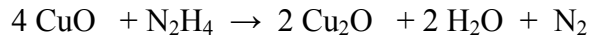
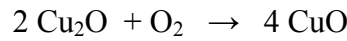
Sodyum sülfidin kazan suyunda sodyum sülfata dönüşmesi sonunda kazan suyunda iletkenlik artışı olur. Sodyum sülfid havada bulunan oksijen ile çok kısa sürede

reaksiyona girebileceği için açıkta bırakılmamalı ve çok hassas çalışmalıdır. Sodyum sülfıt, oksijene karşı indirgen etkisinden dolayı kullanılır.



- Hidrazin

Hidrazin çok etkili bir oksijen tutucu kimyasaldır. Fakat kanserojen etkisi nedeniyle kullanılmamaktadır. Ayrıca hidrazin metal pasivizasyonunu da sağlamaktadır. Bakır üzerinde de korozif etkisi vardır.

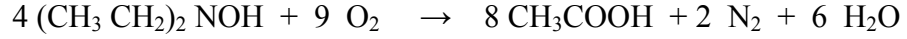


Oksijenin hidrazinle indirgenmesinde en büyük özellik, işlem gören suyun tuzluluğunda herhangi bir artış oluşturmamasıdır. Bu büyük avantajdan dolayı yüksek basınçlı kazanlarda hidrazin kullanılır.

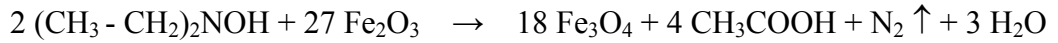
- Dietilhidroksilamin

Sülfitin kullanımı sonrasında kazan suyunda iletkenlik artışı yaratması, hidrazinin kanserojen etkisinin olması nedeniyle buhar kazanlarında oksijen korozyonunu önlemek için dietilhidroksilamin kullanılmaya başlanmıştır. Bu bileşik hiçbir yan etkisi olmayan çok iyi bir oksijen tutucudur. Son yıllarda çok yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

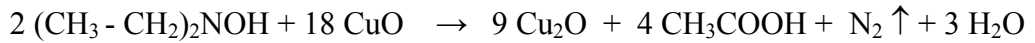
Reaksiyon hızı çok yüksek olup, iyi bir pasifleştiricidir. 1 ppm oksijen için 3 ppm dietilhidroksilamin kullanılmalıdır. Reaksiyon sonunda kazan suyunun iletkenliği yükselmez. Uçuculuğu sayesinde buhar – sıvı devresinde koruyucu etki gösterir. 288°C üzerindeki sıcaklıklarda bozunarak amonyak oluşturur.



Demir ile,

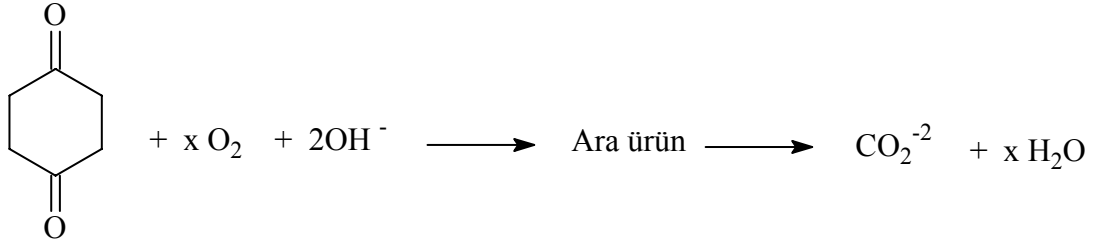
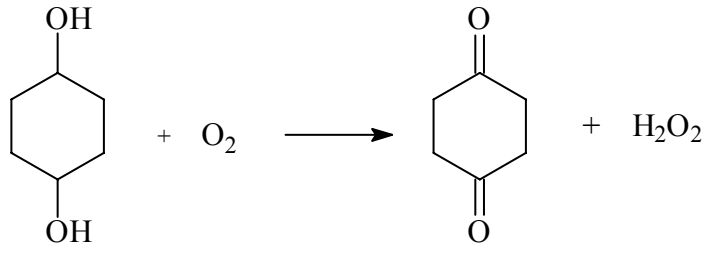


Bakır ile,



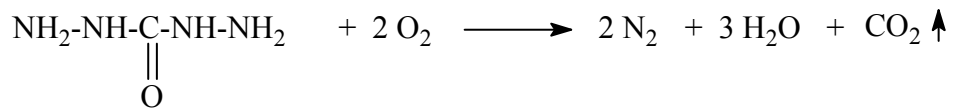
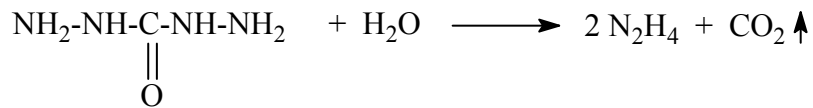
- Hidrokinon

Reaksiyon hızı en yüksek olan oksijen tutucu kimyasaldır ve pasifleştirici özelliğine de sahiptir. Uçuculuğu sayesinde buhar – kondens devresinde koruyucu etki gösterir. 304°C'ye kadar bozunmaz. Tepkime sonucunda kazan suyunun iletkenlik değerini yükseltmez. 1 ppm oksijen için 12 ppm hidrokinona ihtiyaç vardır.



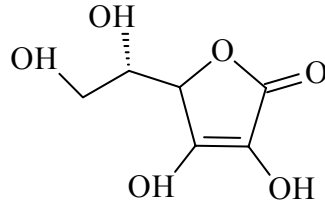
- Karbohidrazit (N,N – Diaminoüre)

Bir hidrazin türevi olup, kazan şartlarında hidrazine dönüşerek oksijeni giderir. Bu nedenle hidrazinin kullanımı esnasında oluşturduğu risk bertaraf edilmiş olur. Pasifleştirici özelliğine sahip bir kimyasaldır. Katalizörlü olarak kullanılmasında fayda vardır. 1 ppm oksijen için 1,4 ppm kullanılmalıdır. Karbohidrazit bozunma (dekompozisyon) sıcaklığı 153 – 154 °C olup, nemli havada hidrazit oluşturarak ortamda bulunan oksijeni uzaklaştırır.



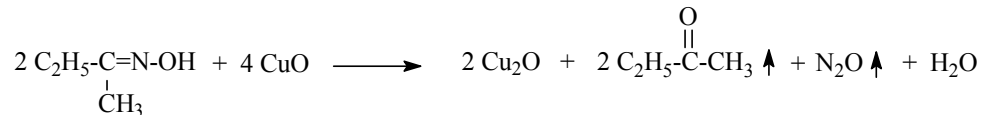
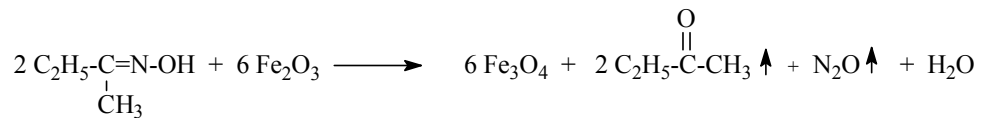
- İsoaskorbik asit (c vitamini)

Kazan suyu şartlandırmasında isoaskorbik asidin amonyak ya da amin ile hazırlanmış formülasyonları kullanılır. Reaksiyon hızı yeterli, iyi bir oksijen tutucudur. Uçuculuğu olmadığından buhar – sıvı devresinde koruyucu etkisi yoktur. 1 ppm oksijen için 11 ppm isoaskorbik asit kullanılmalıdır. D.Eritorbik asit olarak da bilinen izoaskorbik asitin molekül formülü C₆H₈O₆ dır.



- Metil etil ketoksim

Metil etil ketoksim pasifleştirici etkiye sahiptir. Oksijenle her pH değerinde tepkimeye girebilir. Ayrıca uçucu olması nedeniyle buhar – sıvı fazında korozyonu önleme özelliğine de sahiptir. 1 ppm oksijen için 5,4 ppm metil etil ketoksim kullanılmalıdır. Metil etil ketoksimin bakır ve demir ile tepkimesi sonucu metal yüzeyinde koruyucu bir etki gösterir. Bu etkiyi yapısındaki schiff bazı özelliği kazandıran imin (C=N) ve oksim (N-OH) bağlarından kaynaklanmaktadır. Bu etkiyi aşağıdaki tepkimeler ile yapmaktadır.



- Film yapıcı aminler

Film yapıcı aminlerin malzemeyi korozyondan koruması, metal yüzeyiyle koroziv sıvı arasında ıslanmayan organik bir film oluşturularak, ardaki temasın kaldırılması ile sağlanır. Şartlandırma seviyesi karbon dioksit ve oksijen konsantrasyonuna bağlı değildir. Saf amin 1 – 3 ppm derişiminde kullanılmalıdır. Film yapıcı amin bileşiiği olarak 10 – 18 karbonlu ve düzgün zincirli yüksek kütleli aminler veya amin tuzları kullanılır. Bunlar;

- Oktadesilamin
- Heksadsilamin
- Dioktadesilamin
- Etoksilesoyaamin gibi.

Çizelge 2.3 Değişik oksijen tutucuların LD50 değerleri

Oksijen Tutucu	Oral LD₅₀ (Fare mg/kg)	Yorum
Hidrazin	60	Karsinojen
Askorbik asit	518*	Genellikle zararsız (GRAS)
Karbohidrazid	167**	Karsinojen
Hidrokinon	320	Mutajen
Dietilhidroksilamin	≈2150	Orta toksik
Metiletilketoksim	2400 – 3700	Zayıf toksik

Kamil Emirosmanoğlu, Tek. MÜd. Kim. MÜh. Temmuz 2001, <http://www.dersanlatim.net/metallerin-korozyonu.html>

* Oral LD₅₀ – Farede, mg/kg, askorbik asit için.

** LD – LO – Farede, mg/kg, karbohidrazid için.

2.7 Kaynak Özetleri

Asan vd. (2005), terdantat ligantların nötr ortamda pirincin korozyonu üzerine etkisini elektrokimyasal yöntemleri kullanarak 2-[(E)-piridin-2-imino)metil]] fenol ve 2-[(piridin-2-amino)metil] fenol ligantlarının 0.1M NaCl ortamda pirinç (%70Cu ve %30Zn) için inhibitör olduğu belirlendi. Bu ligantlar, pirinç yüzeyinde tek tabaka film oluşturarak pirincin korozyonunu önemli ölçüde önlemiş. Bu filmler, BTA ile modifiye edildiğinde filmlerin korozyon direnci ve kalitesi belirgin bir şekilde artmıştır. Bu çalışmada ise %60Cu ve %30Zn için BTA ve oksalatın inhibitör olarak davranıp davranmadığı belirlenecektir. Mamaş vd. (2005), pirincin korozyonu üzerine BTA'nın etkisini elektrokimyasal yöntemle akım-potansiyel eğrileri elde edilerek NaCl ortamında incelendi. Ortamda BTA'nın olmasıyla ZnO film oluşumu artmış ancak bu bölgedeki elektron geçişi Cu(I)BTA filmince engellenmiştir. Dolayısıyla kapatıcı etki artmaktadır. Çözünmeyen Cu(I)BTA kompleks filmi metal üzerinde oluşan bakır oksitlerin/hidroksitlerin üzerinde oluşmuştur. Pirinç, önce ZnO sonra CuO, katmanıyla korozyondan korunmaktadır. Bu çalışmada ise bakır iyonların BTA ile yaptığı kompleks bileşiğinde sulu ortamda bakır (I) BTA ya da bakır (II) mı oluştuğunu belirlemektir.

Lin vd. (2008), sıcak daldırma galvanize çelik üzerine çinko fosfat kaplamanın korozyona molibdatın etkisini SEM, EDS, AC ve doğal tuz püskürtme yöntemleriyle incelemişler. Deney sonuçları ortama eklenen molibdatın fosfat katmanındaki gözeneklere girerek çinko yüzeyini kapattığını bu yolla da hem anodik hem de katodik yarı tepkimeleri belirgin bir şekilde yavaşlattığını buldular. Hara vd. (2003), galvanize çelik üzerine koloidal silikat kaplama çinkonun yaygın olarak çelik üzerine bir kaplama metali olarak kaplanarak korozyon dayanımını arttırmak için kurban edilen anot olarak kullanımı yaygındır. Ancak bir korozyon ürünü olan $Zn(OH)_2$ genelde sulu çözeltilerde veya atmosferik korozyondan meydana gelir. Böylece kimyasal yolla kromat kaplama filmleri hala galvanize çelik için yüzey uygulamalarında başta olmaktadır. Kimyasal yolla kromat kaplama filmler Cr^{+4} iyonların oluşması sonucunda film oluşma kapasitesinden dolayı korozyon direncini oldukça arttırmaktadır. Ne yazık ki kromat bileşikleri toksik ve karsinojenik olup, çevreye ve insanlar üzerindeki etkisi önemlidir.

Sonuç olarak kromata alternatif bulmak gerekir. Bu çalışma çinko kaplı çeliğin üzerine kromat içermeyen bir kaplama olan koloidal silikat kaplama geliştirilerek film şekilleri ve korozyon dirençlerine bakıldı. Koloidal silika kullanarak galvanize çeliğin kimyasal kaplanması, kromata alternatif olarak kullanılmıştır. Daha iyi korozyon direncini sağlamak amacıyla koloidal silikat kaplama için, çözeltilere koloidal silikat, titanyum sülfat ve nitrat iyonları katılmıştır. CoSO_4 koloidal çözeltiye eklendiğinde çelik üzerindeki silikat film ve çinko kaplama arasında yapışma özelliğini arttırmaktadır. Silva vd. (2009), molibdatla çinko kaplamayı EIS QCM ve XPS gibi elektrokimyasal yöntemlerle incelenmiş. Yaklaşık 200 s sonra kaplama gerçekleşmiş ve QCM ölçümleri korozyon kinetiğinin pH'a bağlı olduğunu ve $\text{Mo}(+5)$ iyonunun kaplamanın içinde olduğunu gösterdi. Mo ve P miktarı kaplama sırasında önemli ölçüde artmıştır. Bu çalışmada ise molibdat, tungstat ve fosfat ile çinko kaplanarak kaplama süresi ve çinkonun korozyonunu önleyeyip önlemediğidir.

Jabeera vd. (2006), inhibitör tungstat, tartarat için sulu çözeltilerde karbon çeliğin korozyonunu önlemek amacıyla sinerjik çözeltisine eklenmiştir. Tartarat iyonları düşük derişimde bile iyi bir sinerjik etki gösterebildi. Tartarat ve tungstatı en iyi inhibitör özelliğini 500ppm derişimde göstererek inhibisyon etkisini %98'e çıkardı. Zhang (2008), son yıllarda saf bakırın korozyonuna Cr katılarak (CuCr47) incelenmiştir. Krom ilavesiyle bakırın korozyon direnci belirgin bir şekilde arttı. Bu çalışma da Cu-0.36Cr , Cu-0.16Zr ve Cu-0.36Cr-0.11Zr alaşımların 0.01M ile 1M NaCl ortamında incelenmiş. Cu-0.36Cr ve Cu-0.16Zr alaşımlarda Zr, Cu_2O oluşumunu engelleyerek korozyon hızını arttırmada Cr'dan daha etkili olmuştur. Bu derişimde Cr ve Zr her ikisi birlikte korozyon hızını daha da arttırmış ve az miktarda dahi olsa alaşım elementleri bakırın korozyonuna önemli ölçüde etki etmektedir. Bu çalışmada ise sinerjik etkinin oksalat BTA ve TTA molekülleriyle mümkün olup olmadığını belirlemektir.

Wang vd. (2003), galvanize çinko kaplamalarına asidik ortamda sodyum sülfat çözeltisi içinde BTA'nın inhibisyon etkisi QCM cihazı kullanarak araştırıldı. Deneyler BTA'nın temel olarak anodik bir reaksiyon olan çinkonun çözünmesini inhibe ettiğini gösterdi. Durgun çözeltide, korozyon işleminin hız belirleyen basamağı oksijenin çözünmesi ile elektrot yüzeyindeki kütle geçişi olmalıdır. Bu da BTA'nın korozyon hızını önemli

ölçüde düşürmediğini gösterir. Ancak, çözeltiden azot gazı geçirildiğinde korozyon hızı yük transferi ile kontrollü hale geldi ve BTA çinkonun korozyon hızını büyük ölçüde düşürdü. Çözeltiden hava geçirdiğinde korozyon hızı önemli ölçüde arttı. Hidrojenin dönüşüm reaksiyonunun hızı yük transferi ve oksijenin indirgenme reaksiyonu ise kütle geçişi ile kontrol edildi. BTA çinkonun hem çözünmesini hem de polarizasyon eğrisinin eğimini arttırdı. Bu BTA'nın çinkonun çözünmesinde yük transfer direncinin arttığını gösterdi. Oksijen varlığında katodik sınır akımı gözlemlendi. Bundan ötürü BTA yalnızca açık devre potansiyelinde (OCP) kaymaya neden olurken, korozyon hızında her hangi bir değişikliğe neden olmadı.

Lytle vd. (1995), korozyonu önlemek için genellikle kaplama yapılır, inhibitör eklenir veya katodik koruma yöntemleri kullanılır. Kaplamalar yaygın olarak otomotiv, uzay endüstrisi elektronik ve ev eşyalarında dekoratif amaçlı olarak yaygın kullanılmaktadır. Toksik özellikleri olmasına rağmen kromat kaplamalar hala en iyi yöntemlerden biridir. Ancak bunun yerine fosfat gibi toksik özelliği olmayan ve çevre dostu kaplama çeşitleri ve molibdat ve diğer materyaller de geliştirilmiştir. Bu alternatifler arasındaki molibdat kaplama, kromat kaplamalar yerine geçebilecek ve düşük toksik özelliği olanıdır.

Banczek vd. (2009), kromat kaplama en iyi kaplama yöntemidir. Ancak toksit etkisinden dolayı kromat kaplamaya alternatif olarak molibdat, tungstat ve fosfat toprak metal katyonları önerilmektedir. Çinko metali alaşım elementi ya da metal kaplamalarda kullanılır. Fakat çinkonun korozyon direnci düşüktür. Dolayısıyla çinkonun yüzey direncini arttırmak için korozif ortamlara inhibitör ekleyerek ya da kaplama yapılarak çeşitli yüzey ön işlemleri geliştirilmiştir.

2.8 Organik İnhibitörler

Birçok kimyasal madde, bazı teknik metal ve alaşımların korozyona karşı korumasında kullanılmaktadır. Etkin inhibitörler son yıllara kadar belirli kimyasal maddeler denenerek içlerinden seçilmiştir. Bazen de yapılan korozyon araştırmaları sırasında kullanılan bazı kimyasal maddelerin inhibitör olarak etkidikleri saptanabilir.

İnhibitörlerin etki mekanizmaları bilinmediği sürece yeni inhibitörlerin bulunması zor ve çoğunlukla şansa bağlıdır.

Kimyasal maddelerin yapısal özellikleri düşünülerek yapılan birçok inhibitör araştırması, inhibitör etkinliklerinin, moleküllerin yapılarına ve molekül üzerinde bulunan polar gruplara bağlı olduğunu göstermiştir.

Herhangi bir maddenin inhibitör olarak etkiyip etkmediğinin araştırılmasından çok, son yıllarda denetimli inhibitörler elde edilmeye çalışılmaktadır. Etkinliği arttırıcı özel grupların moleküllerde bulunmasına özen gösterilmelidir.

Geçiş metalleri ve bunların alaşımları teknikte çok kullanıldığı için bunların korozyona karşı korunmaları da önemlidir. Bilindiği gibi geçiş metallerin d elektron yörüngelerinde çiftlenmemiş elektronlar vardır. Büyük bir olasılıkla elektronlarından bazılarını bu yörüngelerde ortak kullanabilecek biçimde yüzeye sıkıca bağlanabilen maddeler etkin birer inhibitör olmaktadır. Birçok deney sonucu bunu doğrulamıştır.

Gerek korunacak metallerin ve gerekse inhibitörlerin özellikleri, inhibitör araştırmalarında göz önüne alınmalıdır. Buna göre, korozyondan korunacak bir metal için, metalin özelliklerine göre, özel ve yeni inhibitörlerin geliştirilmesi zorunludur.

Günümüzde korozyon, büyük bir sorun haline gelmektedir. Bunu önleme çalışmaları gittikçe çeşitli yöntem ve önerileri beraberinde getirmektedir. Korozyonu tam olarak önlemek mümkün olmasa da korozyon hızını azaltmak mümkündür. Yapılan çalışmalar doğrultusunda çeşitli bileşiklerin, korozyonu azalttıkları öne sürülmüştür. İnhibitör olarak kullanılan bu bileşikler, ortama belli miktarda ilave edilmek suretiyle korozyon hızını azaltmaktadır. Etkileri anodik, katodik ya da her iki tepkimenin hızını azaltarak korozyon hızını yavaşlatma şeklindedir. Etki ettikleri tepkimenin türüne göre anodik, katodik ya da karma inhibitörler olarak adlandırılırlar (Aksüt 1982).

- a) Katodik İnhibitörler,
- b) Anodik İnhibitörler,
- c) Katodik ve Anodik İnhibitörler (Karma İnhibitörler)

a) Katodik inhibitörler

Katodik inhibitörler, proton ya da hidrojen iyonu kabul edenlerdir. Katodik tepkimeyi yavaşlatan inhibitörler. Katodik bölgede adsorplanarak elektrokimyasal izolasyonu sağlar ve korozyonu yavaşlatır. Asit çözeltileri içinde kullanılan inhibitörler bu yapıdadır. Örneğin anilinler, kinolinler, üre ve alifatik aminler bu yapıdadır.

b) Anodik inhibitörler

Anodik inhibitörler ya da elektron kabul eden inhibitörler, anodik tepkimeyi yavaşlatan inhibitörlerdir. Anot yüzeyine ulaştıklarında çözülmüş oksijenle birlikte yüzeyi pasifleştirirler. Pasifleşmeyi sağlayan bu tür inhibitörler genelde anorganik maddelerdir. Örneğin peroksitler, organik tiyoller, selenoller, inorganik kromat ve nitriller bu yapıdadır.

c) Katodik ve anodik inhibitörler (karma inhibitörler)

Katodik ve anodik inhibitörler, hem proton kabul eden hem de elektron kabul eden guruplar içeren inhibitör olup, metal yüzeyde hem anodik hemde katodik tepkime hızını yavaşlatırlar. Karma inhibitörlerin yapısında genellikle sülfür veya azot ($-NH_2$ ve $-SH$) bulunur. Sülfür içeren inhibitörler, azot içeren inhibitörlerden daha etkindir. Çünkü sülfür daha kolay elektron vericidir. Sülfür içeren inhibitörlerin etkinliği molekül kütlesi arttıkça artar.

2.8.1 İnhibitör etkinliğinin belirlenmesi

İnhibitör etkinliği inhibitörün korozyon hızını azaltma derecesidir. Değişik şekillerde ifade edilmesine rağmen en yaygın olan etkinlik ifadesi korozyon hızını yüzde azaltma miktarıdır. Bunun yanında korozyon hızının kaç kat azaldığı belirtilerek de etkinlik verilir. İnhibitör etkinliklerinin belirlenmesinde esas olan korozyon hızının belirlenmesidir. İnhibitörsüz ve inhibitörlü koşullarda belirlenen korozyon hızları yardımıyla aşağıdaki bağıntı kullanılarak yüzde inhibitör etkinliği elde edilir.

İnhibitör etkinliğini genellikle inhibitör derişimi, sıcaklık, ortam ve malzemenin bileşimine bağlıdır.

$$\%I.E = \left[\frac{R_{p(lü)} - R_{p(süz)}}{R_{p(lü)}} \right] \times 100 \quad [1]$$

$$\%I.E = \left[\frac{i^0 - i_{inh.}}{i^0} \right] \times 100 \quad [2]$$

Bu bağıntıda i^0 ve i_{inh} sırasıyla inhibitörsüz ve inhibitörlü koşullarda belirlenen korozyon hızlarıdır. $R_{p(lü)}$ inhibitörlü, $R_{p(süz)}$ inhibitörsüz koşullarındaki yük transfer direncini ifade etmektedir.

Korozyon hızı ifade edilirken, birim zaman ve birim alandaki kütle kayıpları ya da özellikle çukur korozyonu için metalin delinme hızı verilir. Ancak, elektrokimyasal ölçümlerde korozyon hızı, akım yoğunluğu olarak verilmektedir. Faraday kanunlarına göre kütle kaybının akım yoğunluğu eşdeğeri hesaplanabildiğinden, korozyon hızı olarak akım yoğunluğu esas alınmıştır.

2.8.2 İnhibitörlerin korozyon karakteristiklerine etkisi

Anodik inhibitörler, üzerinde kısmen negatif yük yoğunluğu fazlalığı olduğundan yüzeyde adsorplandıkları zaman elektrot yüzeyini pozitif olarak yüklerler. Dolayısıyla korozyon potansiyelini daha pozitif kaydırırlar. Katodik inhibitörlerin ise üzerinde kısmen pozitif yük yoğunluğun olması nedeniyle yüzeyde adsorplanmaları durumunda elektrot potansiyelini ve korozyon potansiyelini daha da negatife kaydırır.

Katodik ve anodik inhibitör olan karma inhibitörler ise katodik ve anodik tepkimelere etkiyeceği için korozyon potansiyellerini pozitif ya da negatif yöne kaydırabilir veya hiç etkimez (Nathan 1973).

2.8.3 İnhibitör olarak kullanılan organik maddeler

Yaygın kullanım alanı olan çinkonun korozyonunu önlemek amacıyla değişik yöntemler uygulanmaktadır. Bunlardan biri de kapalı sistemlerde ortama inhibitör eklenmesidir.

İnhibitör uygulamalarında metal-ortam koşulları kullanılacak inhibitörün seçimi bakımından çok önemlidir. Zayıf asitli ortamlarda kullanılan inhibitörler genel olarak organik maddelerdir. Bu maddelerin inhibitör etkinlikleri moleküllerin metalle olan etkileşmesine bağlıdır.

Etkileşmeler de molekülde bulunan hetero atom guruplarıyla ilgilidir. Hetero atom gurupları geçiş elementlerinin d elektron yörüngeleri ile elektron ortaklığına girerek kararlı bir adsorpsiyon tabakası oluşturmakta ve metal ile ortamın temasını zayıflatarak korozyonun yavaşlamasını sağlamaktadır. Özellikle bakırın korozyonunu önlemek amacıyla en yaygın inhibitörler, oksijen, azot ve kükürt içeren BTA, TTA, BİM ve tiazol bileşikleridir. Bu tür organik maddelerin, çinko metali ile etkinlikleri bu çalışmada belirlenmiştir. Asitli ortamlarda metal yüzeyi çıplak olduğundan, metal yüzeyinde adsorplanan moleküller adsorpsiyon enerjisinin büyüklüğü oranında koruyucu olmalıdır.

Adsorpsiyon enerjisi küçük olan moleküller yüzeyde zayıf van Der Waals bağları ile tutunacağından desorplanmaları kolay olup yeterli koruma sağlamazlar.

Korozif ortamlarda metal yüzeyinde oluşan hidroksit tabakası da porozitesine bağlı olarak korozyonu belirli ölçüde önleyebilmektedir. Zayıf adsorpsiyon enerjisi ile yüzeye tutunan organik moleküllerin oksijenli ortamlarda oluşan hidroksit tabakası ile koordineli olarak metal yüzeyini daha iyi kapatması beklenir ki bu etki bazı maddelerde saptanmıştır.

2.8.4 Organik inhibitörlerin etkinliği

Organik maddelerin inhibitör olarak kullanılmasında molekülün sisteme uygunluğuna, çözünürlüğüne, çözeltinin pH'ına, sınır katmanı arasındaki difüzyon hızına ve ekonomik olup olmamasına dikkat edilmelidir. İnhibitörler başlıca şu yollarla etkirler.

1. Metal yüzeyde koruyucu bir tabaka oluşturarak,
2. Metalle tepkime verip, yüzeyde adsorplanarak,
3. Metalle tepkime vermeyip, yüzeyde adsorplanarak, etkirler

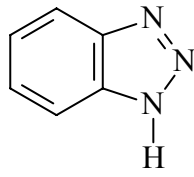
1 ve 2'yi genellikle inorganik inhibitörler, 3'ü ise organik inhibitörler gösterir. Adsorpsiyon; moleküllerin kimyasal yapısı, çözeltinin kimyasal bileşimi, metal yüzeyinin yapısı ve metal-çözelti ara yüzeyindeki elektrokimyasal potansiyel gibi özelliklere bağlı olarak değişir.

2.8.5 Kullanılan organik inhibitörler

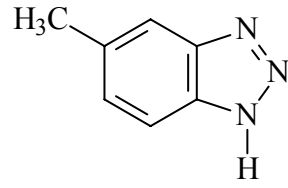
Çinko metalin korozyonu triazol türevlerinden iki tanesi seçilerek çalışılmıştır. Bunlar; TTA ve BTA'dır. TTA'nın kapalı formülü $C_7H_7N_3$, molekül kütlesi 133,6g/mol ve Bsuda iyi çözünen organik bir maddedir. BTA ise TTA ile benzer yapıda olan inhibitördür. BTA'nın kapalı formülü $C_6H_5N_3$, molekül kütlesi 119,12g/mol ve suda iyi çözünen organik bir maddedir.

Moleküllerin çözünürlüklerinin yüksek olması, adsorplanabilirlikleri ve hidrofobikleri, ayrıca pirinç ve Cu ile de çalışılmasından dolayı öncü bilgilere sahiptir.

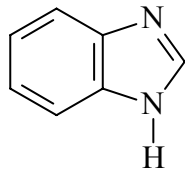
Triazoller azot atomlarının bağlı olduğu yere göre adlandırılırlar. Tetrazol ve pentazol belirli adlarıdır. 1,2,3-triazoller kararlıdır ve doğrudan doğruya birbirine bağlı üç azot atomu içermektedir. BTA da aynı şekilde kararlı haldedir ve 200°C’da vakumda damıtılmaktadır. Molekül yapıya katılan heteroatomlar, yani 1,2 ve 1,3 azoller karşılaştırıldığında sistemi az bazik fakat çok asidik yaparlar. 1,2,3-Triazoller aromatikdir. İyonlaşma enerjisi fotoelektron spektroskopisiyle ölçülmüş ve dipol momentı 1,82D’dir. BTA ve TTA inhibitörleri Merck firmasından satın alınmıştır. İnhibitör olarak, kullanılan benzimidzol ve türevleri ise laboratuvar koşullarında Doç. Dr. Sebla Dinçer ve ekibi tarafından sentezlenmiştir.



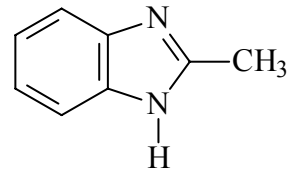
Benzotriazol
(BTA)



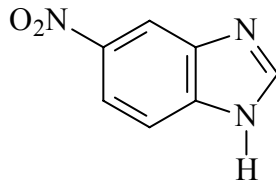
Tolitriazol
(TTA)



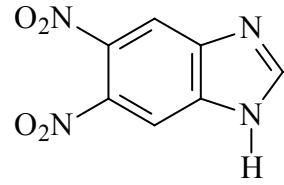
1*H* - benzimidazol
(BiM)



2-metil benzimidazol
(2-CH₃ BiM)



5-nitro benzimidazol
(5-NO₂ BiM)



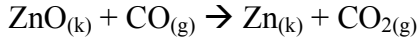
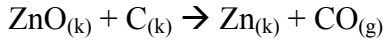
5,6-dinitro benzimidazol
(5,6-Di NO₂ BiM)

Şekil 2.16 İnhibitör olarak kullanılan organik maddeler

2.9 Çinkonun Elektrokimyasal Davranışı

2.9.1 Çinko metali

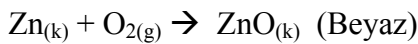
Çinko, oda koşullarında (298 K'de) parlak açık gri renkli bir metaldir. Bu metal ilk olarak 1746 yılında Andreas Maggrat tarafından keşfedilmiştir. Çinko metali genellikle oksitli halde bulunmaktadır. Saf olarak aşağıdaki tepkimeler gereğince çinko oksidin karbon veya karbon monoksit ile indirgenmesi ile elde edilir.



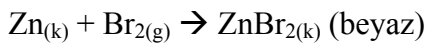
Sıcaklık, çinkonun erime noktasının üzerinde tutularak buharlaşan çinko soğutularak sıvı halde toplanır. Bu yöntemde kayıp çok olduğu için son zamanlarda ZnSO_4 bileşiğinin elektrolizi ile eldesi tercih edilmektedir.

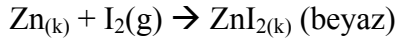
i) Hava ile reaksiyonu

Çinko havada aşağıdaki reaksiyonun sonucu kar beyazını andıran oksitle kaplıdır. (Havanın %20'si oksijendir.)



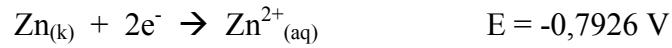
ii) Halojenler ile reaksiyonu



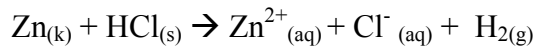
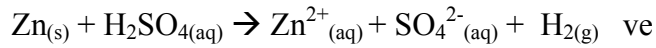


iii) Asit ile reaksiyonu

Çinkonun standart elektrot potansiyeli asidik ve bazik çözeltilerdeki tepkimeleri şu şekildedir.



Çinko metali seyreltik sülfürik asit içerisinde çözünerek çözeltide Zn(II) iyonu ve hidrojen gazı oluşturur. Çözeltide çinko iyonu $[\text{Zn(OH}_2)_6]^{2+}$ kompleksi halinde bulunur.



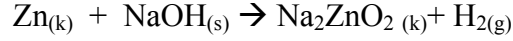
Çinkonun nitrik asit gibi yükseltgen asitlerle verdiği reaksiyon sonucunda kompleks oluşturması, özel şartlar altında gerçekleşir.

iv) Baz ile reaksiyonu

Bazik çözeltilerde gerçekleşen çinkonun yarı tepkimeleri ve indirgenme potansiyelleri aşağıdaki gibidir.



Çinko iyonları bazik ortamda aşağıdaki az çözünen sodyum çinkat bileşimini verir.



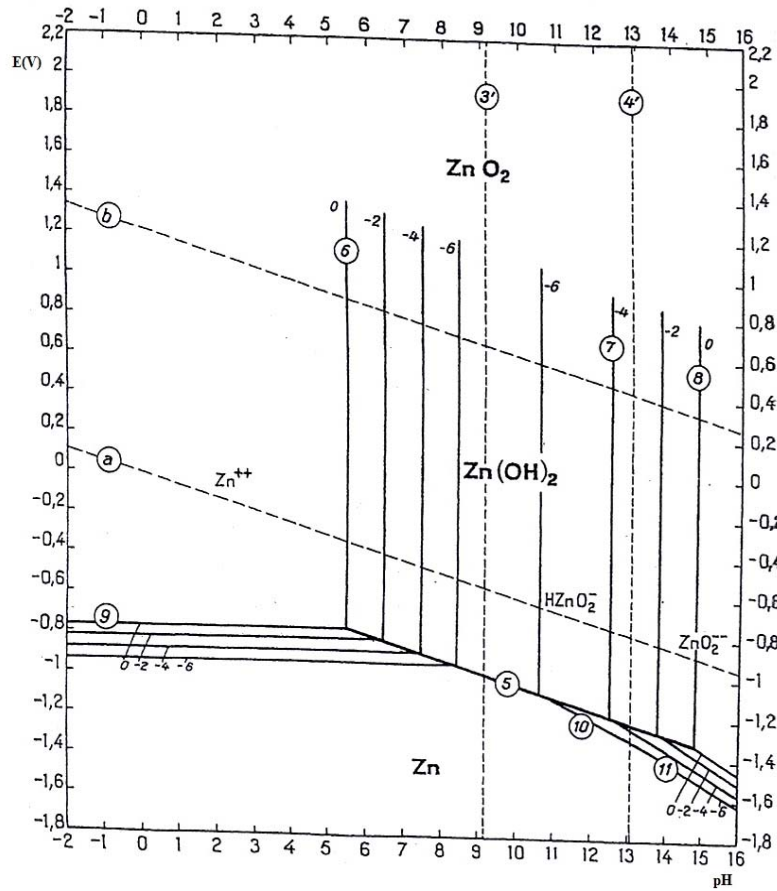
Hava ile temas halinde bırakılmış çinkonun üzeri yaklaşık 3×10^{-4} inç kalınlığında ince, gri renkli bir korozyon ürünü ile kaplanır. Az rastlanmasına rağmen yavaş kurutma gibi bazı koşullarda çinko üzerinde daha ağır beyaz bir tabaka oluşur. Üst üste istiflenmiş çinko levhalar arasında yoğunlaşan nem, genelde beyaz pas diye bilinen beyaz tuzların tortularını oluşturur. Aynı kaynaklar bazen daha ince filmler de oluştururlar. Çinkonun galvanize durumunda olması veya lehimlenmiş olması yüzeyindeki olayları hızlandırır. Normal olarak çinko, su içinde çözülmüş oksijen ve karbondioksit etkisiyle en son korozyon ürünü olan bazik çinko karbonatı oluşturur. Oluşan ilk ürün çinko hidroksittir. Daha sonra karbon dioksit ile bazik çinko karbonatı oluşturmak üzere tepkime verir. Galvanize levhalar arasında tutulan suya oksijen ve karbon dioksitin girmesi sınırlı ölçüde olur. Bu koşullarda çinko yüzeyindeki korozyon ürünleri; çinko oksit, bazik çinko karbonat, iki farklı çinko hidroksit ve çinko karbonattır.

Çinko, demir ve diğer metallerin pek çoğuna karşı anodik davranır. Sulu çözeltilerinde demir, nikel, kurşun, kalay ve bakır gibi metalleri galvanik olarak korur. Magnezyuma karşı katodiktir ve onun tarafından korunabilir. Çinko nötr ve asitli ortamlarda, genellikle anottur. Evans, çeliğin çinko ile galvanik olarak korunabileceğini buldu. Daha sonra çeşitli tuz çözeltilerinde bu özelliğin yaygınlığını inceledi. Çinkonun diğer birçok metalle olan galvanik korozyonu değişik atmosferlerde incelenmiştir. Çinko levhalar, çelik gemi kazanlarının korunmasında kullanılır. Normal sıcaklarda çinko, deniz suyundaki çeliği ve toprağa gömülü bazı cins çelikleri iyi korur. Çinkonun elektrot potansiyelinin çok negatif olması, iletken çözeltilerde çeliğin ve daha soy metallerin iyi bir şekilde korunmasını sağlar. Galvanize sıcak su tanklarında çinko iyi bir koruma yapamaz. Çünkü burada çinko her zaman anot gibi davranamayabilir. Su sıcaklığı 70°C'den büyükse çinko, üzerindeki korozyon ürünleri nedeniyle katodiktir. Hoxeng ve Prutton, potansiyelin bu şekilde ters dönmesinin sulu ortamın bileşimine bağlı olduğunu fark ettiler. Oksijensiz sulu ortamlarda, bütün sıcaklıklarda çinko anodik

kalır. Ancak, ortamda serbest oksijen varsa durum her zaman böyle olmaz. Özellikle, yüksek sıcaklıkta bulunan sulu ortamlarda 115 ile 145 ppm bikarbonat varsa çinko katodik davranır. Ortamda sülfat ve klorür varsa, bu iyonların yüksek sıcaklıkta ters dönme meyili azalarak anodik halde kalmayı kolaylaştırırlar. Çinkonun ekonomik kullanılışı, bilinen pilin anodu olmasıdır.

2.9.2 Çinko – su sistemi için pourbaix diyagramı

Çinko suda oksit veya hidroksit şeklinde bulunduğunda, çinko oksit ve çinko hidroksitin korozyon davranışları farklılık gösterir. Bu farklılığı ayırt etmek için Pourbaix diyagramı yardımıyla çinkonun bağırsıklık, pasiflik ve korozyon bölgeleri şekil 2.17’de görülmektedir.



Şekil 2.17 Çinko-su sistemi için Potansiyel-pH (25°C)

2.9.3 Çinkonun kullanım alanları

- Metalleri, korozyona karşı korumak amacı ile galvanizlenmesinde,
- ZnO bileşiği boya, kauçuk, kozmetik, plastik, sabun, printer mürekkebi, ilaç üretiminde,
- ZnS bileşiği floresans özelliğe sahip olduğu için kol saatlerinde parlak kadrانların yapımında, floresans ışıklarda, X-ışıkları ve televizyon ekranlarının yapımında,
- Çinko metali kuru pillerde, bozuk para yapımında,
- Otomobil endüstrisinde,
- Alaşımların eldesinde,
- İnsan vücudu için önemli bir element olduğu için vitaminlerin hazırlanmasında kullanılmaktadır.

2.9.4 Çinko alaşımları

Alaşımlar, en az biri metal olmak şartıyla iki veya daha çok metalin bir araya getirilmesi sonucu elde edilen metalik karakterdeki yeni malzemelerdir. Alaşımların oluşturulmasındaki temel amaç farklı özelliklere sahip metallerin bir araya getirilmesiyle, üstün özelliklerin optimum şekilde tek bir malzemede toplanmasıdır. Alaşımların hazırlanmasında en yaygın metot metallerin eritilip uygun şekilde soğutulmasıdır. Alaşımlar, uygulamaların gerektirdiği fiziksel özelliklere sahip malzemelerin üretilmesinde yaygın olarak kullanılır. Saf metallerin yetersiz kaldığı durumlarda, gerekli olan özellikleri sağlayan niteliklerdeki alaşımları kullanılır. Alaşımlar karışımdaki metallerin özelliklerinden farklı özellikler gösterirler. Bu özelliğinden yararlanarak alaşımların oluşturulmasındaki amaç metallere iletkenlik esneklik, dayanıklılık vs. özellikler kazandırmaktır. Önemli alaşımları bulunan elementler, bakır, çinko, alüminyum ve kurşundur. Alaşımların üretiminde çeşitli yöntemler kullanılır. Ergitme sureti ile karıştırma, mikroskopik boyutlarda toz karışımların yüksek basınç altında preslenerek sinterlenmesi (yüksek sıcaklıklarda

ısıtma) bunlardan bazılarıdır. Çinko, önemli alaşımları bulunan metallerden biridir. Çinko genellikle alaşımı şeklinde kullanılır.

Çinko alaşımları çok yönlü bir mühendislik malzemesidir. Başka hiçbir alaşım sistemi; güç kombinasyonu, sertlik, sağlamlık, mukavemet performansı ve ekonomik döküme elverişlilik gibi özellikleri sağlayamaz. Sıralayabileceğimiz diğer bir özellik ise parça maliyetini düşürmesidir. Çinko alaşımlarının genel özellikleri ve bundan kaynaklanan avantajları ise aşağıda verilmiştir.

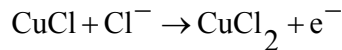
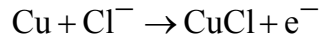
- Uzun yaşam süresi
- Düşük enerji maliyeti
- Makinede kolay işlenebilme
- İnce kaplama özelliği
- Kolay tamamlanma
- Kıvılcım önleyicilik
- Sertlik
- Sağlamlık ve yumuşaklık
- Hassaslık toleransı
- İşleyiş toleransı

Çinko, daima alaşımları halinde kullanılır. En önemli alaşımları pirinç, bronz ve beyaz metaldir. Pirinç; çinko ve bakır alaşımı olup, alaşımda bu iki metalin oranları çok değişiktir. Fakat en çok kullanılan tipinde bakır %60, çinko %40 oranında bulunur. Bronz; Bakır ve kalay alaşımı olup, bir miktar çinko ilave edilir. Beyaz metal; çinko bakır, alüminyum ve magnezyum metalleri karışımından ibaret bir alaşımdır. Son zamanlarda, otomobil endüstrisinde karbüratör, yakıt pompası, radyatör, kapı kolları v.b. gibi parçaları yapmakta çok kullanılır. Çinkonun ikinci derecede önemli bir alaşımı Alman gümüşüdür. (Yeni gümüş). Bileşimi; bakır, nikel ve çinko metallerinden ibarettir. Alaşımın gümüşle ilgisi olmamasına rağmen, gümüşe benzediği için bu isim verilmiştir. En çok kullanılan çinko alaşımı pirinçtir. Bileşimi %38.5 Cu - 41.5 %Zn

olanı endüstride en çok kullanılan alaşımlar olup, alaşımın özelliği çinko oranına göre değişiklik gösterir. Çinko oranı % 0-50 olan alaşımları kolaylıkla şekil alabilen ve işlenebilen malzemeler olarak kullanılır. Bakır oranı % 38 e kadar çinkoyu çözerek yer değiştirme katı çözeltileri oluşturur. Bu katı çözeltilerin sertliği çinko oranı arttıkça artar. Bu tür alaşımlar kolaylıkla soğukta işlenebilir ve preslenebilir.

2.10 Bakırın Elektrokimyasal Davranışı

Bakır, iletkenlik ve mekanik özelliğinden dolayı otomotiv ve elektronik endüstrisinde geniş bir kullanım alanına sahiptir. Gümüşten sonra elektriği en iyi ileten metaldir. Alaşım elementi olarak tercih edilmektedir. Bakır oksijen, hidrojen ve klorür içeren ortamlarda aşınmaya uğrar. Son yıllarda yapılan birçok araştırmada bakırın klorürlü ortamdaki davranışları araştırılmıştır (Barcia, 1993; Crundwell, 1992). Bakırın anodik çözünmesinin pH'tan bağımsız, klorür konsantrasyonuna bağlı olduğu savunulmuştur. Klorür konsantrasyonunun 1 M'dan yüksek olduğu korozif ortamlar için bakırın çözünmesi aşağıdaki biçimde verilebilir:



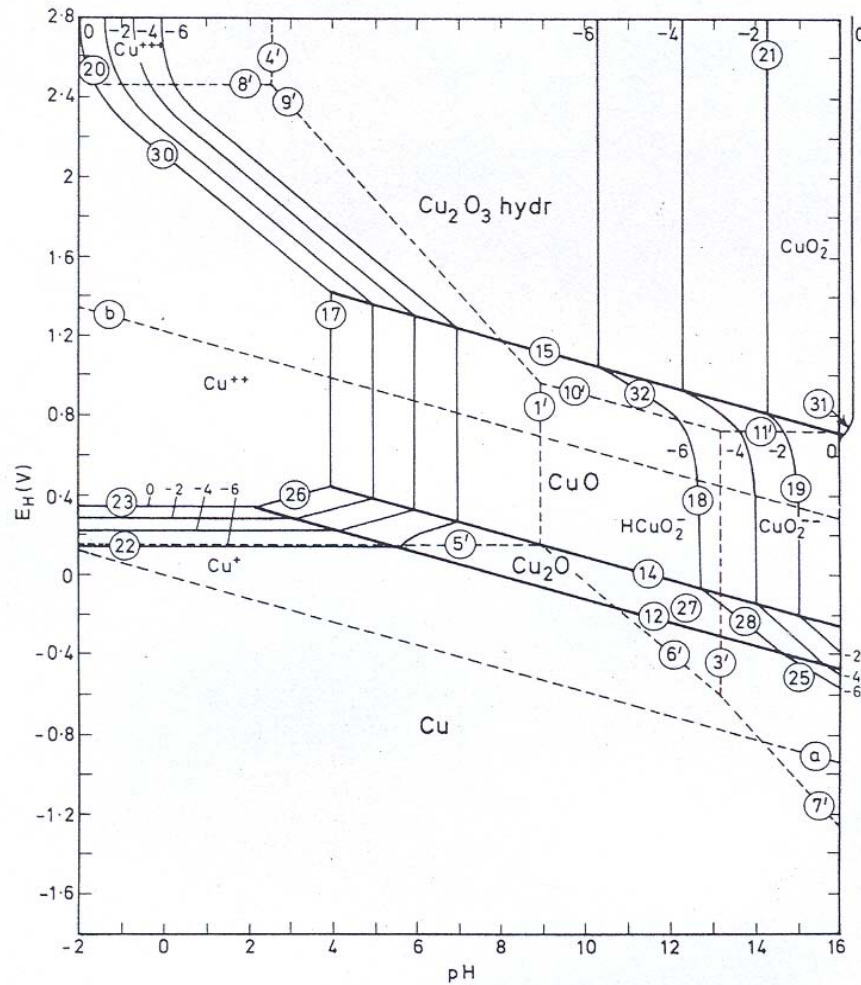
Klorür konsantrasyonu 1 M'dan büyük olduğu durumlarda ise CuCl_3 ve CuCl_4 gibi bakır kompleksleri oluşmaktadır (Lee, 1986).

2.10.1 Bakır – su sistemi için potansiyel-pH diyagramı

Bakır-su sistemi için Pourbaix tarafından 1974 yılında oluşturulan potansiyel-pH denge diyagramında farklı pH ve potansiyellerdeki bakırın oksit tabakası hakkında bilgi edinmek mümkündür. Asidik ortamda bakır iyonları çözeltiliye geçerken, bazik ortamda yüzey oksit tabakası ile kaplanmaktadır. Potansiyel (E) ve pH'nın farklı değerlerinde bakır iyonları +1 veya +2 değerlikli olabilmektedir. E=0.1Volt ve pH = 4 değerlerinde

bakır 0.1 V' ta Cu^{+1} ve pH = 2 de 0.3 V' ta Cu^{+2} iyonlarını vererek çözünür. pH = 9'da 0.15 V'da ise elektrot yüzeyi oksitlerle kaplanmaya başlamaktadır. Potansiyel artışıyla +1 değerlikli bakır iyonları +2 iyonlarına yükseltgenir. Bazık bölgede $\text{Cu}(\text{OH})_2$ kararsız olup, CuO 'ye dönüşme eğilimindedir.

Bakır-su sistemi için oluşturulan potansiyel pH diyagramı şekil 2.18'de verilmiştir.



Şekil 2.18 Bakır-su sistemi için Potansiyel-pH (25°C)

Çeşitli endüstriyel uygulamalarda ekonomik öneminden dolayı pirincin de korozyona karşı korunması önemlidir. Ancak pirinç, havada ve klorür iyonlarını içeren sulu çözeltilerde kolayca korozyona uğradığından kullanımı sınırlıdır. Korozyondan

korunmanın en önemli yöntemlerinden biri inhibitör kullanmaktır. Genellikle bakır ve bakır alaşımlarının korozyonu triazoller yardımıyla önlenmektedir. Gomma vd. (1995) ve Li vd. (1999), son yıllarda alüminyum, yumuşak çelik ve bakırın korozyonunu önlemede bazı Schiff bazlar da korozyon inhibitörü olarak kullanılmaktadır. Costa vd. (1984), birçok organik molekül, bakır yüzeyinde şellatlar oluşturarak korozyonunu önlemektedir.

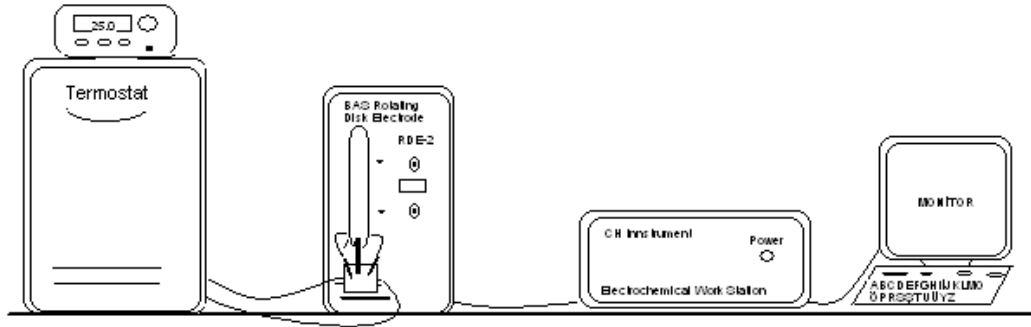
Spasov vd. (1999), organik molekülün inhibitör olarak etkimesi molekülün yapısına bağlı olup, şellatın metal yüzeyinde oluşması gerekir. İnhibitör seçimi iki temel düşünceye dayanır. Birincisi, ucuz olmalı ve ham maddelerden kolay sentezlenmelidir. İkincisi, aromatik halka üzerinde bulunan atomlar ortaklanmamış elektron içermelidir. Bu atomlar elektronegatif kükürt, azot, oksijen atomlardır. Genel olarak, güçlü bir koordinasyon bağı, daha yüksek bir inhibisyon etkisine sahiptir. İnhibisyon artışı $O < N < S < P$ şeklindedir. Agrawal vd. (2004), schiff bazların korozyon inhibisyonuna, aromatik halkanın ve $-C=N$ grupların pi-elektronları katkıda bulunur. Konjuge pi bağları metal yüzeyde güçlü bir doğrultuda yayılır.

3. MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1 Elektrokimyasal Sistem

Çalışmamızda kullanmış olduğumuz elektrokimyasal sistemin şeması şekil 3.1’de verilmiştir. Bu sistem CH 660B potansiyostat, BAS 9106 polyscience termostat, bilgisayar ve Ag/AgCl referans elektrot, platin tel ve çalışma elektrottan oluşan hücreden oluşmaktadır.

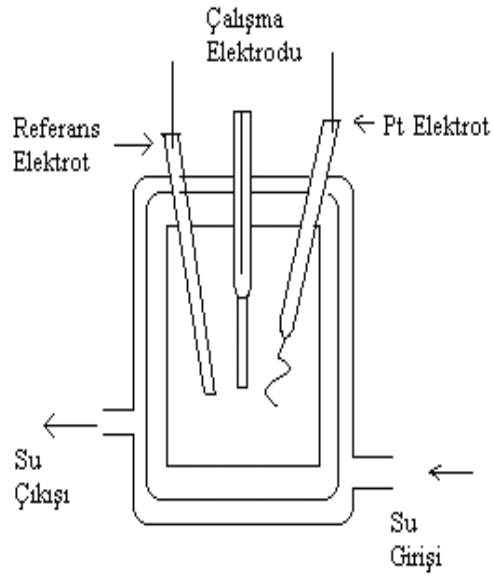
Bir metal ve çözeltisinden oluşan sisteme yarı hücre adı verilir. Çözeltiye ikinci bir elektrot daldırıp, dış devreden de bir iletken tel ile birbirine bağlanırsa bir elektrokimyasal hücre oluşturulur. Korozyon araştırmalarında kullanılan elektrokimyasal korozyon hücresi pyreks camdan yapılmış olup, sabit sıcaklık için suyun dolaşımını sağlayan bir katman bulunmaktadır.



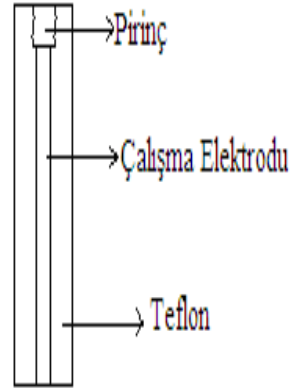
Şekil 3.1 Deney sisteminin şematik gösterimi

3.2 Korozyon Hücresi

Elektrokimyasal hücre referans elektrot, karşıt elektrot ve çalışma elektrot ‘Referans Elektrot’ olarak, *i*) Gümüş/gümüş klorür, ‘Karşıt Elektrot’ olarak *ii*) Platin (Pt) tel ve ‘Çalışma Elektrodu olarak da *iii*) Çinko, Bakır ve Pirinç kullanılmıştır. Deney sistemi şekil 3.2’de şematik olarak verilmiştir. Sabit sıcaklık için hücrenin dışında bir katman söz konusudur.



Şekil 3.2 Üçlü elektrot sisteminin şematik gösterimi



Şekil 3.3 Çalışma elektrotunun şematik gösterimi

3.3 Çalışma Elektrotun Hazırlanması

Çalışma elektrotu, 8mm çapı ve 5cm uzunluğundaki silindir haline getirilen teflon tüp içine reçine ile yapıştırılan elektrotlar ile hazırlanmıştır. Çalışma elektrotları silindirik

Çinko (apı 5mm, %99,990 saflıkta ve 2mm, %99,999 saflıkta), bakır (apı 3mm, %99,999 saflıkta) ve pirinç (apı 5mm, bakır oranı %60 ve çinko oranı %40) rneklerdir. Hazırlanan bu elektrotlar “Döner Disk Elektrot”a bağlanmıştır. Çalışma elektrodun şematik gösterimi şekil 3.3’de verilmiştir.

3.4 Kullanılan Kimyasallar

a) İnorganik maddeler

- NaCl (Sodyum klorür, % > 99.5 saflıkta, M=58.44 g/mol)
- KCl (Potasyum klorür, M=74.55 g/mol)
- HNO₃ (Nitrik asit, ρ: 1.40 kg/dm³, % 65 saflıkta, M=63.01 g/mol)
- NaOH (Sodyum klorür, M=40.00 g/mol)
- Na₂C₂O₄(Disodyum oksalat, M=134.00 g/mol)
- HCl (Hidroklorik asit, ρ: 1.19 kg/L, %37 saflıkta, M=36.46 g/mol)
- Na₂WO₄ • 2H₂O (Sodyum tungstat dihidrat)
- Na₂HPO₄ (Disodyum hidrojen fosfat, M=141.96 g/mol)
- Na₂MoO₄ • 2H₂O (Sodyum molibdat dihidrat, M=241.95 g/mol)
- KMnO₄ (Potasyum permanganat, M=158.04 g/mol)
- H₂O₂ (Hidrojen peroksit, ρ: 1.13 kg/L, % 35 saflıkta, M=34.01 g/mol)

b) Organik maddeler

- BTA (1*H*-benzotriazol)
- TTA (tolitriazol)
- BİM (1*H*-benzimidazol)
- 2-CH₃ BİM (2-metil-1*H*-benzimidazol)
- 2-NO₂ BİM (5-nitro-1*H*-benzimidazol)
- 5-NO₂ BİM (5-nitro benzimidazol)
- 5,6-di NO₂ BİM (5,6-dinitro benzimidazol)

BİM ve türevleri laboratuvar koşullarında Merck saflığında sentezlenmiştir. Diğer kimyasallar Merck firmasından temin edilmiştir.

3.5 Yöntemler

Korozyonu çeşitli yollarla önlenabilir. Bunlardan biri de, korozif ortama inhibitör eklemektir. İnhibitörler organik ya da inorganik olabilir. Önemli olan toksik olmaması ve etkili olmasıdır. Bu tezde çinko, bakır ve pirincin korozyonunu önlemek amacıyla çeşitli organik ve inorganik maddeler etkisi elektrokimyasal teknikler kullanılarak araştırılmıştır. Bunlar,

3.5.1 Potansiyel-zaman eğrileri

Korozif ortama daldırılan elektrodun yüzeyinde zamanla değişim olabilir. Bu değişim sonucu potansiyeli de pozitif ya da negatif yönde değişir. Pozitif yönde değişim olursa, yüzeyde kapanma negatif yönde değişim ise yüzeyde açılma gerçekleşiyor. Potansiyelin zamanla değişimini bu açıdan yüzeydeki olaylar hakkında fikir verir.

Çinko, bakır ve pirincin potansiyeli 20dakika süreyle belirlenmiştir. Bu sürenin sonunda potansiyel hemen hemen sabit değere erişmiştir. Daha sonra AC empedans ve akım-potansiyel eğrileri elde edildi.

3.5.2 AC-empedans eğrileri

Alternatif akım (Alternative Current, AC) empedans yöntemi de yürüyen yüktransfer tepkimesinin direncini yüzeyi değiştirmeden belirleme yöntemidir. Alternatif akımın frekans aralığı 0.1Hz-100000Hz arasında alınmıştır. AC empedans eğrileri mekanizmanın yük-transfer ya da difüzyon kontrollü olduğunu ortaya koyar. Ayrıca eğriler yüzey katmanı hakkında da fikir verir. Bu eğrilere karşılık gelen eşdeğer devreler de çizilebilir. Empedans değeri devredeki dirençlere bağlıdır.

3.5.3 Akım-potansiyel eğrileri

Empedans eğrileri elde edildikten sonra deney çözeltisi değiştirilmeden akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Akım-potansiyel eğrilerinden çizilen doğrular yardımıyla bazı korozyon parametreleri bulunabilir. Bunlar E_{kor} korozyon potansiyeli, β_k katodik Tafel eğimi, β_a anodik Tafel eğimi, R_p polarizasyon direnci ve i_{kor} korozyon akımıdır.

3.6 Deneyin Yapılışı

Çinko, bakır ve pirincin sulu ortamlardaki korozyonu, şekil 3.1’de verilen deney düzeneği ve şekil 3.2’de verilen üçlü elektrot sistemi kullanılarak potansiyel-zaman, AC empedans ve akım-potansiyel eğrileri elde edilerek incelendi. Elektrotlar 1200 lik zımpara kağıdı ile parlatılıp iletkenlik suyu ile yıkandıktan sonra, suyla yıkanıp daha temiz ve tekrar edilebilir bir yüzey elde etmek için 0.15M HCl çözeltisinde 20saniye bekletildikten sonra yıkanıp deney çözeltisine daldırılmıştır. Potansiyeller doygun gümüş/gümüş klorür elektrota (Ag/AgCl) karşı ölçülmüş ve potansiyel değerleri bu referans elektroda göre verilmiştir. Tüm deneyler 25°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

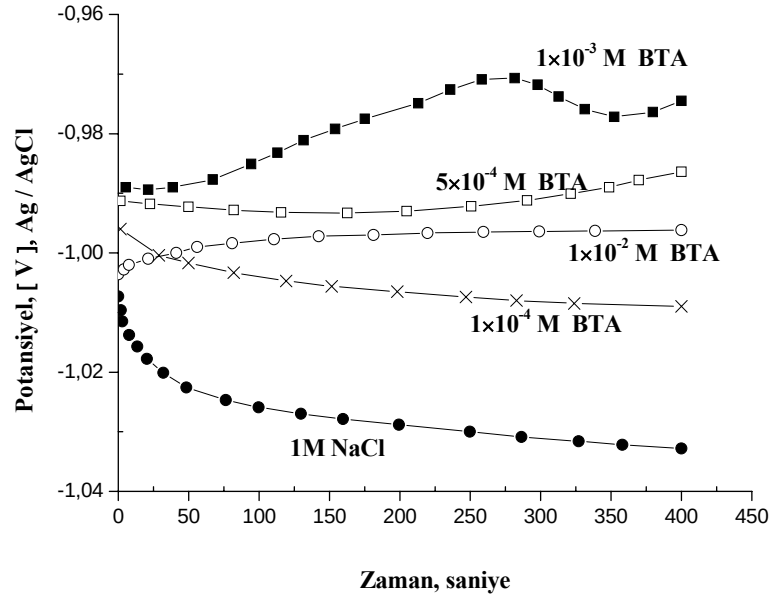
4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu tez kapsamında çinko, bakır ve pirincin sulu ortamdaki korozyonu üç grup inhibitörle önlenmeye çalışılmıştır.

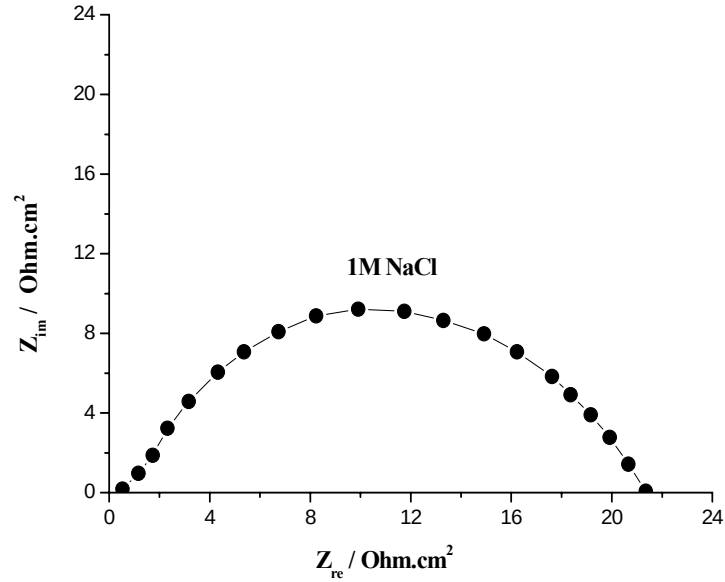
4.1 Saf Çinkonun 1M NaCl Çözeltisindeki Korozyonuna BTA ve TTA'nın Etkisi

Bu çalışmanın birinci kısmında triazollerden 1*H*-BTA ve TTA'nın çinkonun nötr ortamdaki korozyonuna etkisi elektrokimyasal teknikler yardımıyla araştırıldı. Bu amaçla potansiyel-zaman, AC empedans ve akım-potansiyel eğrileri elde edildi (Şekil 4.1-4.9). Bu eğrilerden yararlanarak belirlenen korozyon parametreleri ise Çizelge 4.1-4.2'de verilmiştir. 1M NaCl çözeltisine inhibitör ilave edilmeden önce elektrot potansiyeli negatif yöne kaymaktadır. Ancak 1M NaCl çözeltisine BTA ve TTA inhibitörlerin az miktarda ilavesi negatif yöne kaymayı önüyor. BTA ve TTA derişimi arttıkça elektrot potansiyeli pozitif yöne kaymaktadır. Bu sonuçlar BTA ve TTA'nın NaCl ortamında çinkonun korozyonunu anodik inhibitör olarak etkiyerek önlediğini göstermektedir. BTA ve TTA derişimi 10^{-3} M olduğunda korozyon inhibisyonu yaklaşık % 99 olmaktadır. Bu koşullarda elde edilen AC empedans ise inhibitörlerin yüksek derişimde yarım daire şeklindedir. BTA ve TTA derişimi 10^{-4} M olduğunda AC empedansı yarım daire değildir. Bu diyagramlar, çinkonun metal/çözelti arayüzeyindeki reaksiyonun düşük inhibitör derişiminde yük-transfer, yüksek BTA ve TTA derişiminde ise diffüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Banczek vd. (2009), karbon çeliği üzerine çinko fosfat kaplandığında yüzey oldukça pürüzlü hale gelmektedir. Handy vd. (2007), BTA fosfatın gözenekli yüzeyini azaltmakta olup, NaCl çözeltisine BTA ya da TTA eklendiğinde saf çinkonun korozyon hızının önemli ölçüde azalması ve polarizasyon direncinin artması BTA veya TTA'nın metal yüzeyinin pürüzlülüğünü azaltması veya metal yüzeyinde polimerleşmenin olduğunu göstermektedir. BTA ve TTA ilavesi ile elektrot potansiyelinin pozitif yöne kayması da bu etkiyi göstermektedir. Metal yüzeyi pasif tabakayla kaplandığından AC empedans yarım daire şeklini almaktadır. Eğer BTA ve TTA içermiyor ya da fazla içeriyorsa alüminyum gibi çinkonun AC empedans da yarım daire şeklindedir. Tüken vd. (2007), AC empedans metal yüzeyine uygulanan ön işlemlere bağlı olarak farklılık göstermektedir. Korozyon

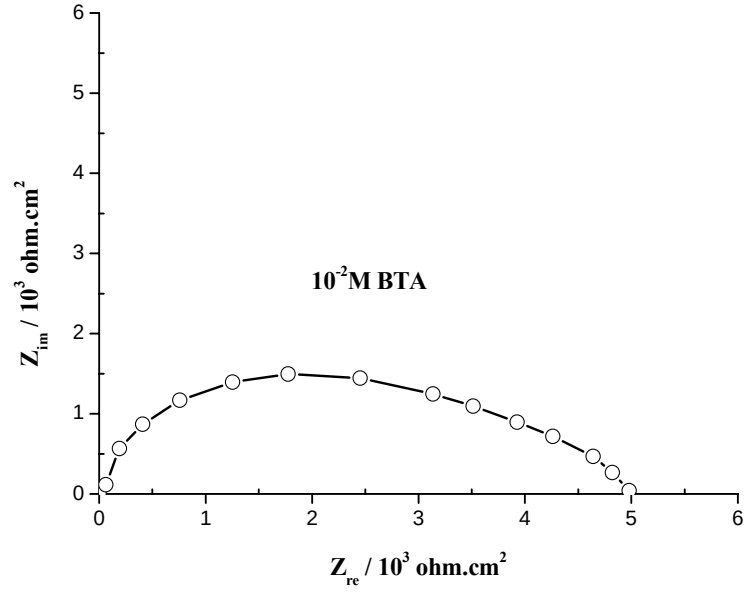
hızı ve diğer parametreler akım potansiyel eğrileri alındığında CH 660B cihazından doğrudan ölçüldü.



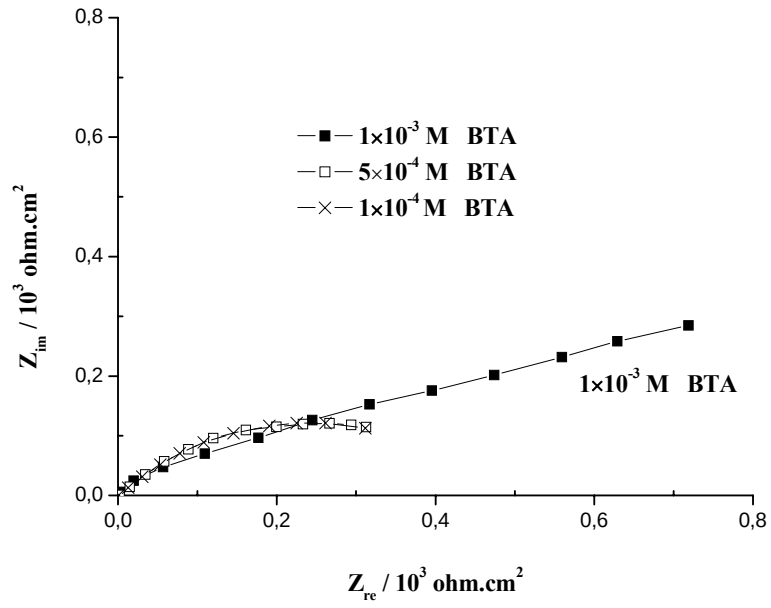
Şekil 4.1 Çinkonun 1M NaCl + x M BTA [x: 0.0 (●), 10⁻⁴ M (×), 5.10⁻⁴ M (□), 10⁻³ M (■), 10⁻² M (o)] çözeltisinde potansiyel-zaman eğrileri



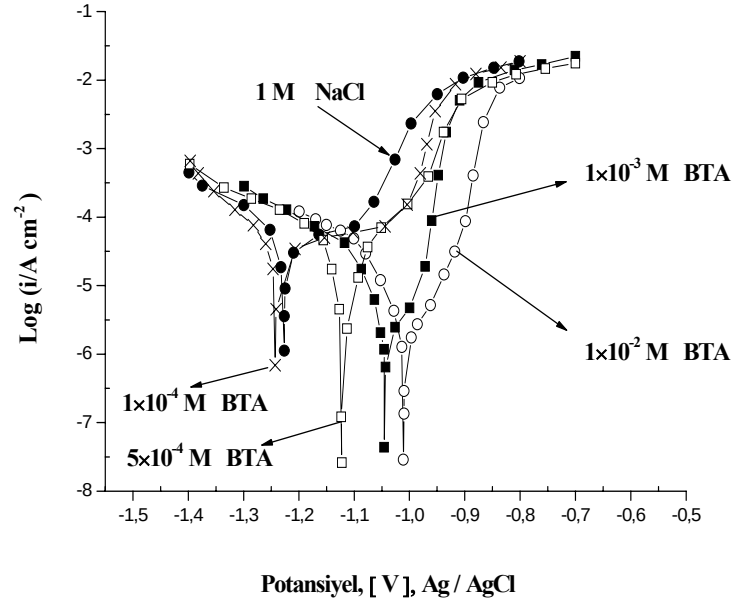
Şekil 4.2 Çinko elektrodun 1M NaCl çözeltisindeki AC empedans eğrisi



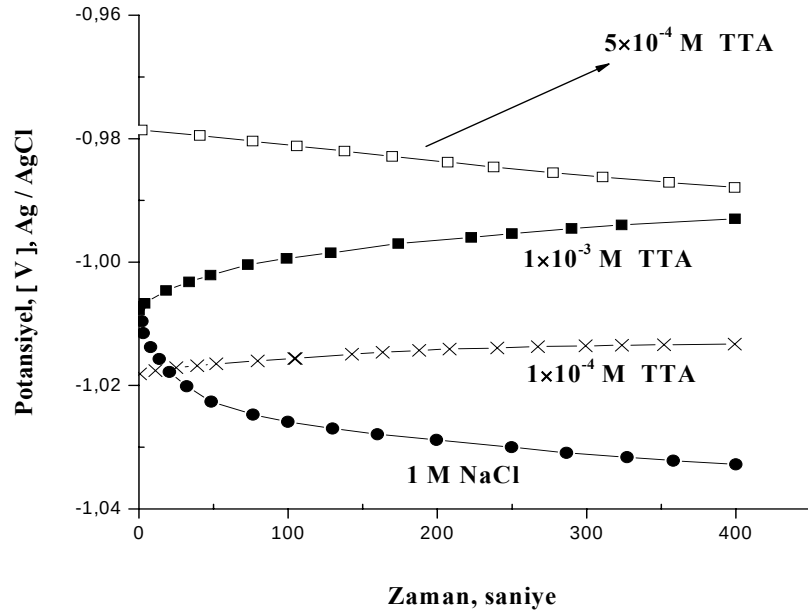
Şekil 4.3 Çinko elektrodun 1M NaCl + 10^{-2} M BTA çözeltisindeki AC empedans eğrisi



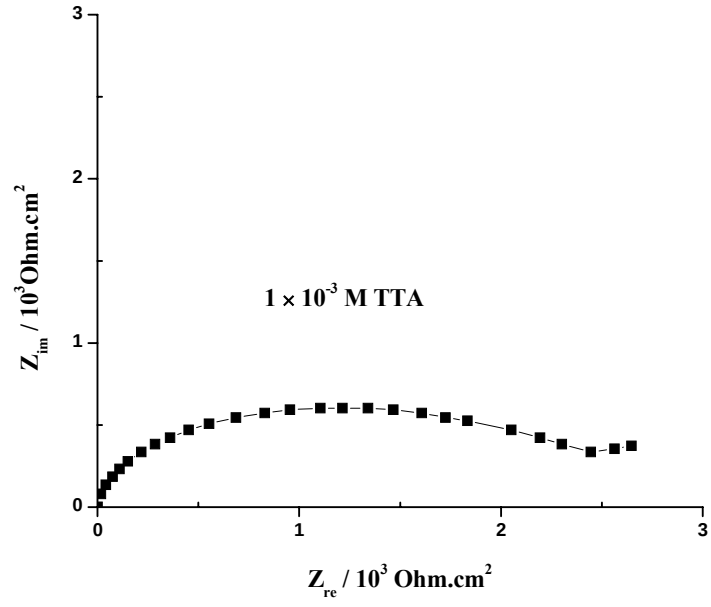
Şekil 4.4 Çinko elektrodun 1M NaCl + x M BTA [x: 0.0 (●), 10^{-4} (×), 5×10^{-4} (□), 10^{-3} (■)] çözeltisindeki AC empedans eğrileri



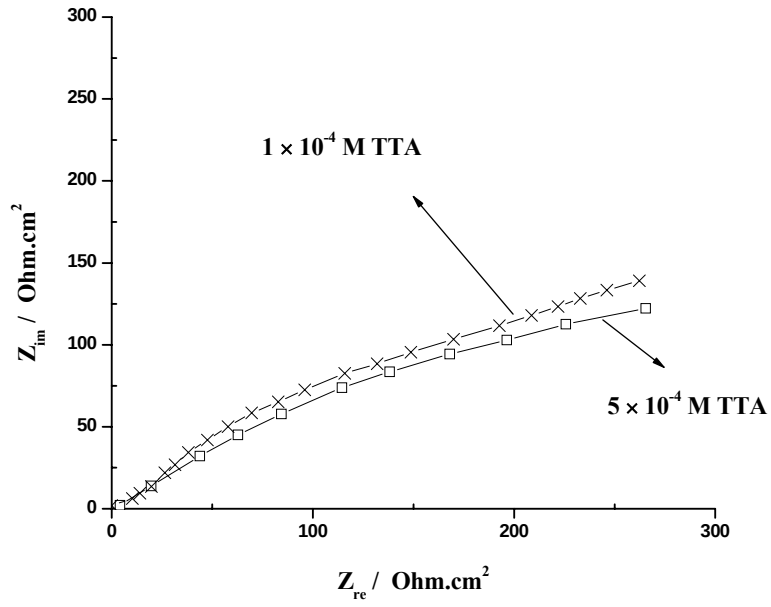
Şekil 4.5 Çinko elektrodun 1M NaCl + x M BTAA [x: 0.0 (●), 10^{-4} (×), 5×10^{-4} (□), 10^{-3} (■), 10^{-2} (o)] çözeltisindeki akım-potansiyel eğrileri



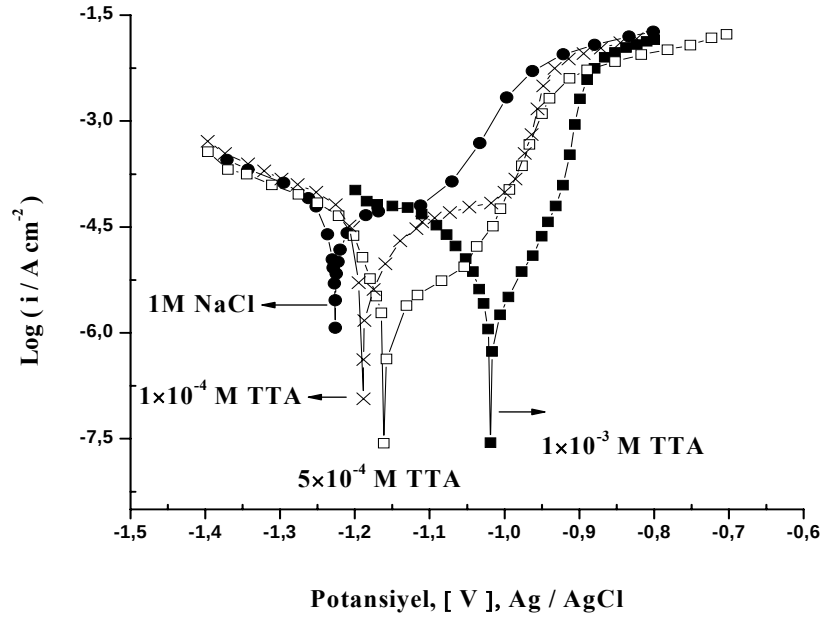
Şekil 4.6 Çinko elektrodun 1M NaCl + x M TTA [x: 0.0 (●), 10^{-4} (×), 5×10^{-4} (□), 10^{-3} (■), 10^{-2} (o)] çözeltisindeki potansiyel-zaman eğrileri



Şekil 4.7 Çinko elektrodun 1M NaCl + 10^{-3} M TTA çözeltisindeki AC empedans eğrisi



Şekil 4.8 Çinko elektrodun 1M NaCl + x M TTA [x: 0.0 (●), 10^{-4} (x), 5×10^{-4} (□)] çözeltisindeki AC empedans eğrileri



Şekil 4.9 Çinko elektrodun 1M NaCl + x M TTA [x: 0.0 (●), 10^{-4} (×), 5×10^{-4} (□), 10^{-3} (■)] çözeltisindeki akım-potansiyel eğrileri

Çizelge 4.1 Çinkonun 1M NaCl + x M BTA ortamında elde edilen korozyon Karakteristikleri

Ortam	E_{kor} (V)	$-\beta_k$ (mV)	β_a (mV)	i_{kor} ($\mu A cm^{-2}$)	R_p (Ωcm^2)	% iE
1 M NaCl	-1.227	192	193	50	210	
+ 1×10^{-4} M BTA	-1.239	108	511	33.6	290	33
+ 5×10^{-4} M BTA	-1.121	180	86	3.8	1600	92
+ 1×10^{-3} M BTA	-1.047	219	230	0.58	3900	99
+ 1×10^{-2} M BTA	-1.011	206	26	0.51	5000	99

Çizelge 4.2 Çinkonun 1M NaCl + x M TTA ortamında elde edilen korozyon karakteristikleri

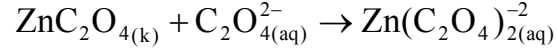
Ortam	E_{kor} (V)	$-\beta_k$ (mV)	β_a (mV)	i_{kor} ($\mu A\ cm^{-2}$)	R_p ($\Omega\ cm^2$)	% iE
1 M NaCl	-1.227	192	193	50	210	
+1 $\times 10^{-4}$ M TTA	-1.190	180	242	9.96	1130	80
+5 $\times 10^{-4}$ M TTA	-1.160	210	57	0.87	5600	98
+1 $\times 10^{-3}$ M TTA	-1.019	242	24	0.565	4200	99

4.2 Molibdat, Tungstat ve Fosfat Kaplanmış Çinkonun, NaCl Ortamındaki Korozyonuna Oksalatın Etkisi

Kaplamasız saf çinkonun 1M NaCl + xM Na₂C₂O₄ ortamındaki potansiyel-zaman, akım-potansiyel ve AC empedans eğrileri şekil 4.10-4.12’de bu eğrilerden elde edilen korozyon karakteristikleri ise Çizelge 4.3’de verilmiştir. Çinkoya sırayla molibdat, tungstat ve fosfat ön işlemleri uygulanarak kaplandıktan sonra 1M NaCl + x M Na₂C₂O₄ ortamda elde edilen potansiyel-zaman, AC empedans ve akım-potansiyel eğrileri ise şekil 4.13-4.26’da verilmiştir. Bu AC empedans için öngörülen eşdeğer devreler ise şekil 4.27’de verilmiştir. Bu devrede Rs çözelti direnci, R_{ct} polarizasyon direnci, C_{dl} çift tabaka kapasitesi ve W warburg empedansını göstermektedir.

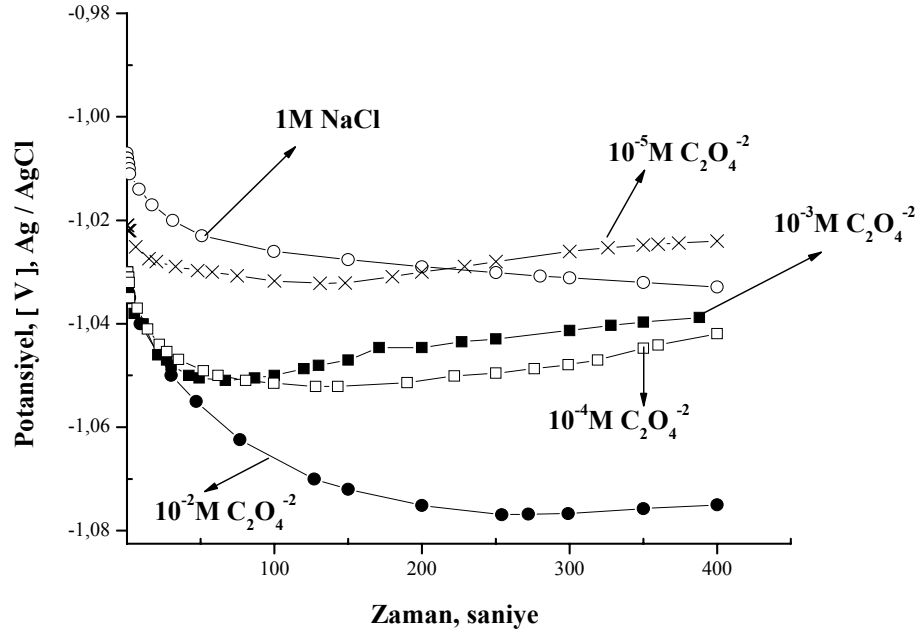
1M NaCl ve 1M NaCl + 1 $\times 10^{-2}$ M Na₂C₂O₄ ortamında ölçülen elektrot potansiyelleri metal yüzeyinde klor adsorpsiyonu nedeniyle negatif yöne kaymaktadır (Şekil 4.10). 1M NaCl + 1 $\times 10^{-3}$ M Na₂C₂O₄ ortamında ise zamanla artmaktadır. En fazla pozitif artış 1M NaCl + 1 $\times 10^{-3}$ M Na₂C₂O₄ ortamında görüldü. İnhibisyon etkisi de oksalat derişiminin azalmasıyla arttı(Çizelge 4.3). *Normal P ve arkadaşlarına göre (2006)* Zn⁺² katyonları ile C₂O₄⁻² iyonları tarafından ZnC₂O₄ şeklinde çözünmeyen bileşik oluşturmaktadır. Eğer çözeltide C₂O₄⁻² iyonları yeteri kadar varsa, çinko oksalat

aşağıdaki eşitliğe göre kompleks iyon halinde çözünebilir. Bu nedenle yüksek oksalat derişiminde inhibisyon azdır.

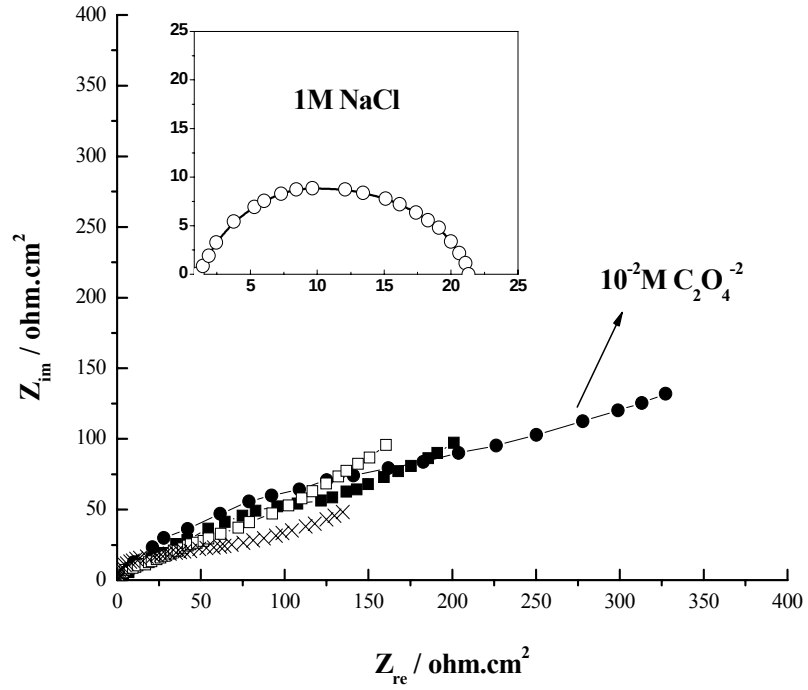


Kaplanmamış çinkonun 1M NaCl +xM C₂O₄⁻² ortamdaki AC empedans diyagramlarına göre metalin korozyonu difüzyon kontrollü olarak yürümektedir(Şekil 4.10-4.12). Akım-potansiyel eğrilerin anodik böğelerinde gözlenen sınır akımı da bu etkiyi doğrulamaktadır.

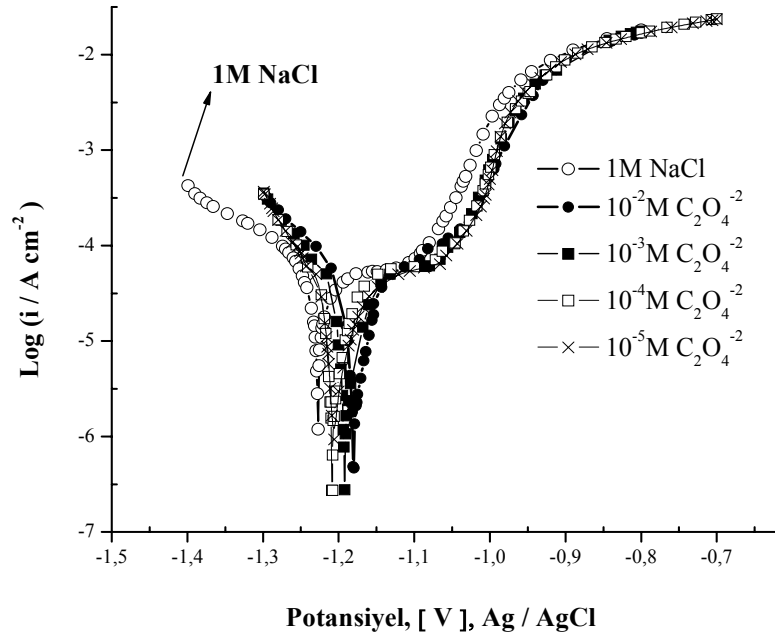
Çinko metali 0.1M Na₂MoO₄, Na₂WO₄ ve 0,1M Na₂HPO₄ çözeltilerine 10'ar dakika daldırılıp kaplandığında çinkonun 1M NaCl ortamındaki korozyonunu belirgin bir şekilde önlenmektedir(Çizelge 4.4). Fakat 1M NaCl ortamına oksalat ilavesi inhibisyon etkisi, azaltmaktadır. 10⁻³ M C₂O₄²⁻ içeren 1M NaCl çözeltisinde molibdat ve tungstat ön işlemleri sonucu çinkonun inhibisyon etkisi oldukça yüksek çıktı. Bu sonuç ise açık devre potansiyelleri ile de uyumludur. Molibdat ve tungstat ile kaplanan çinkonun açık devre potansiyelleri kaplı olmayan çinko ya göre daha yavaşca negatif yöne kaydı. Diğer bir deyimle yüzey kaplama daha zor çözüldü. Oksalat derişiminin artması bu çözünmeyi hızlandırdı. Elektrot potansiyelinin pozitif yöne kayması molibdat, tungstat ve fosfatın anodik inhibitör olarak etkidiğini göstermektedir. Bu koşullarda elde edilen akım-potansiyel eğrilerinde pasif bölge söz konusu olmaktadır(Şekil 4.13-4.26).



Şekil 4.10 Çinko elektrodun 1M NaCl + x M C₂O₄²⁻ [x: 0.0 (○), 10⁻²M (●), 10⁻³M (■), 10⁻⁴M (□), 10⁻⁵M (×)] çözeltisindeki potansiyel-zaman eğrileri



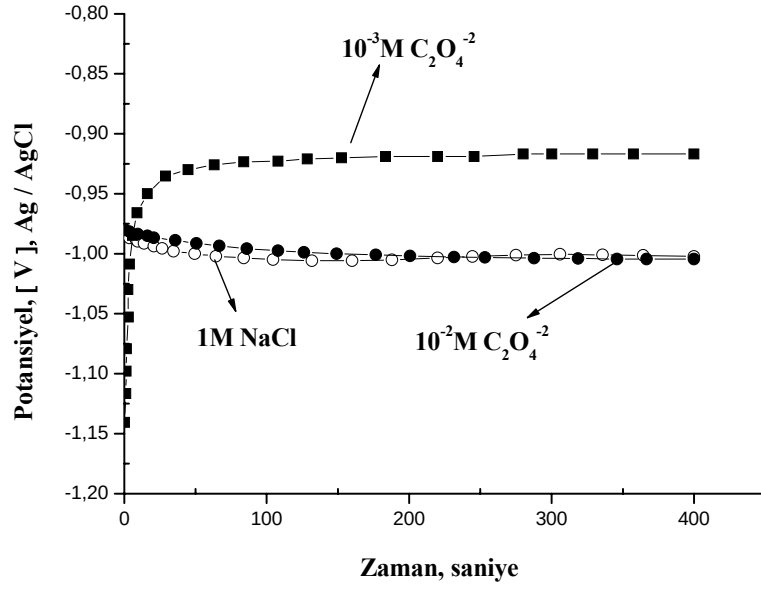
Şekil 4.11 Çinko elektrodun 1M NaCl + x M C₂O₄²⁻ [x: 0.0 (○), 10⁻²M (●), 10⁻³M (■), 10⁻⁴M (□), 10⁻⁵M (×)] çözeltisindeki AC empedans eğrileri



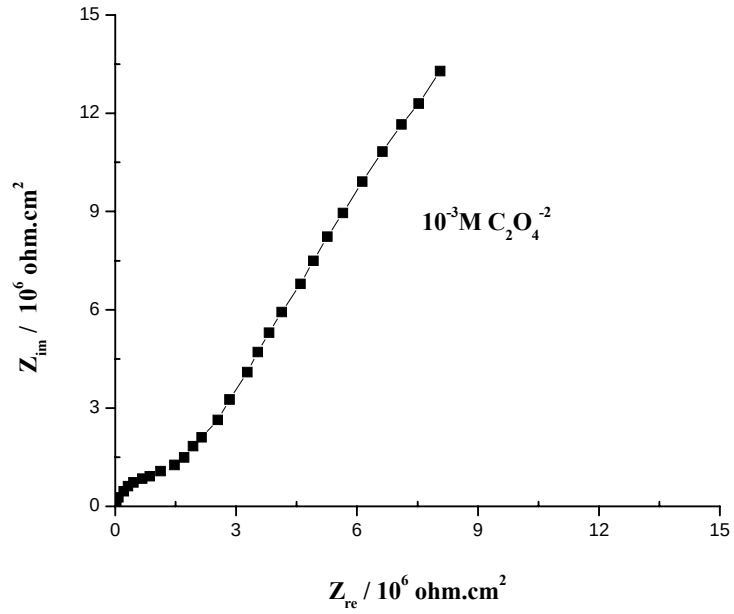
Şekil 4.12 Çinko elektrodun 1M NaCl + x M C₂O₄²⁻ [x: 0.0 (○), 10⁻²M (●), 10⁻³M (■), 10⁻⁴M (□), 10⁻⁵M (×)] çözeltisindeki akım-potansiyel eğrileri

Çizelge 4.3 Kaplamasız çinkonun 1M NaCl + x M Na₂C₂O₄ ortamında elde edilen korozyon karakteristikleri

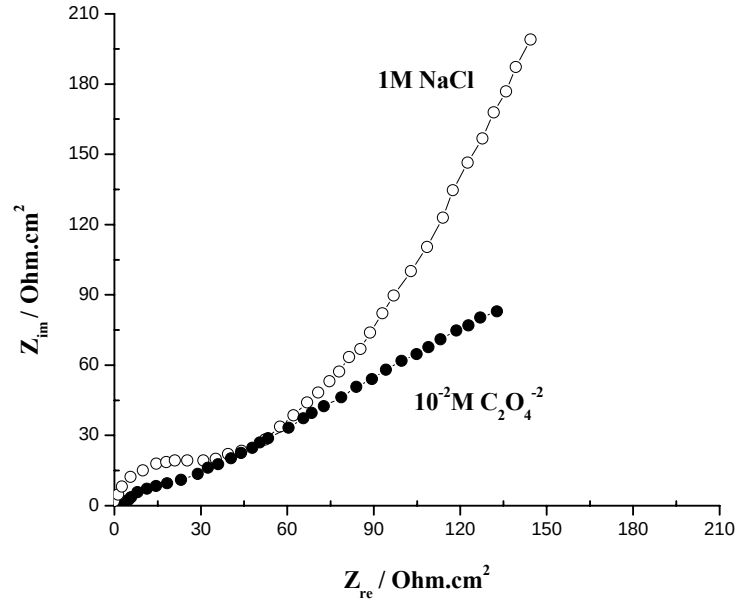
Ortam	E_{kor} (V)	$-\beta_k$ (mV)	β_a (mV)	i_{kor} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	R_p ($\Omega.\text{cm}^2$)	% iE
1 M NaCl	-1.213	169	116	182	290	-
+10 ⁻² M Na ₂ C ₂ O ₄	-1.190	86	166	45	530	75
+10 ⁻³ M Na ₂ C ₂ O ₄	-1.180	77	208	30	850	83.5
+10 ⁻⁴ M Na ₂ C ₂ O ₄	-1.178	79	150	21.4	1140	88
+10 ⁻⁵ M Na ₂ C ₂ O ₄	-1.230	88	103	18.4	1050	90



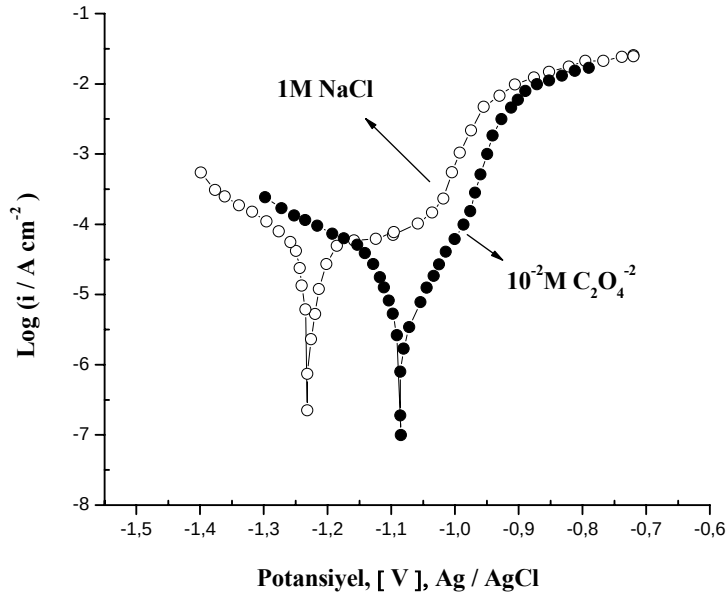
Şekil 4.13 Çinko elektrodun 10 dakika 0.1M MoO_4^{-2} çözeltisinde bekletildikten sonra $1\text{ M NaCl} + x\text{ M Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltisinde ölçülen [x : 0.0 ($\circ$), 10^{-2} M ($\bullet$), 10^{-3} M ($\blacksquare$)] potansiyel-zaman eğrileri



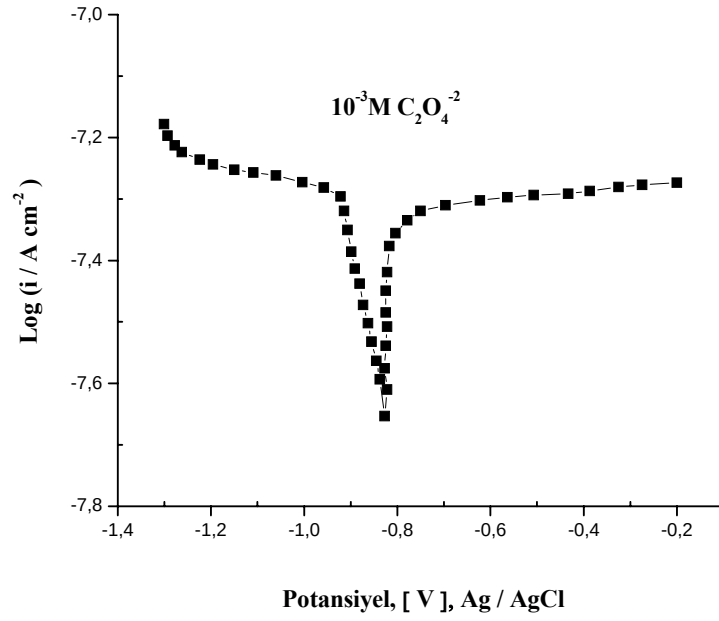
Şekil 4.14 Çinko elektrodun 10 dakika 0.1M MoO_4^{-2} çözeltisinde bekletildikten sonra $1\text{ M NaCl} + 10^{-3}\text{ M Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltisinde elde edilen AC empedans eğrisi



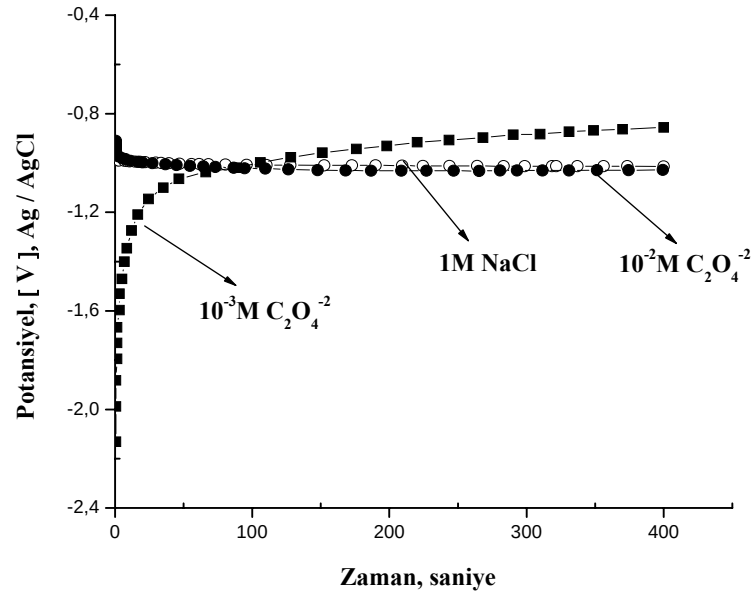
Şekil 4.15 Çinko elektrodun 10 dakika 0.1M MoO_4^{-2} çözeltisinde bekletildikten sonra $1\text{ M NaCl} + x\text{ M Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltisinde elde edilen [x : 0.0 ($\circ$), 10^{-2}M ($\bullet$)] AC empedans eğrileri



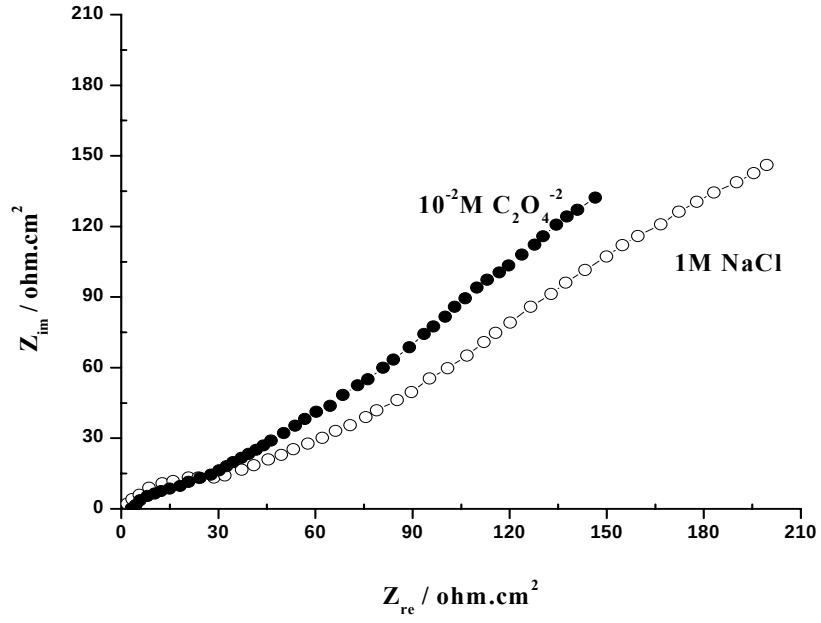
Şekil 4.16 Çinko elektrodun 10 dakika 0.1M MoO_4^{-2} çözeltisinde bekletildikten sonra $1\text{ M NaCl} + x\text{ M Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrileri



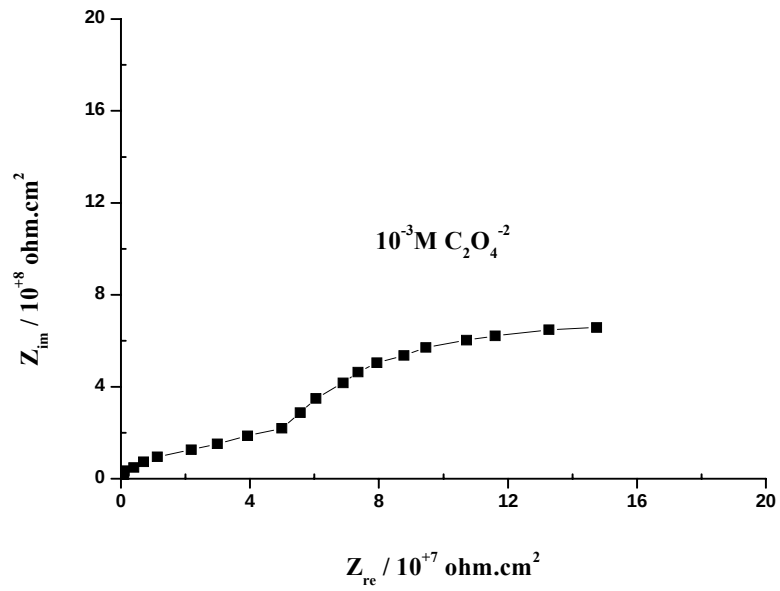
Şekil 4.17 Çinko elektrodun 10 dakika 0.1M MoO_4^{-2} çözeltisinde bekletildikten sonra $1\text{ M NaCl} + 10^{-3}\text{ M Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltisinde elde edilen akım-potansiyeleğrisi



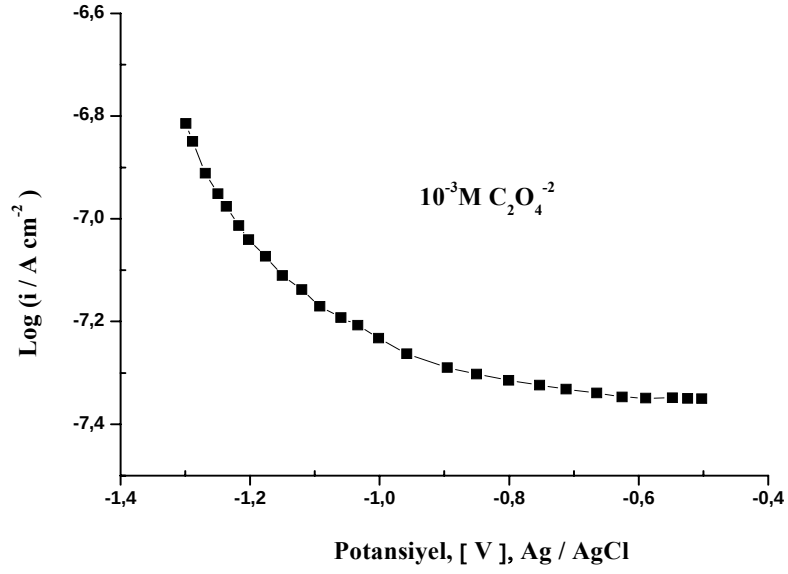
Şekil 4.18 Çinko elektrodun 10 dakika 0.1M WO_4^{-2} çözeltisinde bekletildikten sonra $1\text{ M NaCl} + x\text{ M Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltisinde elde edilen [x : 0.0 ($\circ$), 10^{-2} M ($\bullet$), 10^{-3} M ($\blacksquare$)] potansiyel-zaman eğrileri



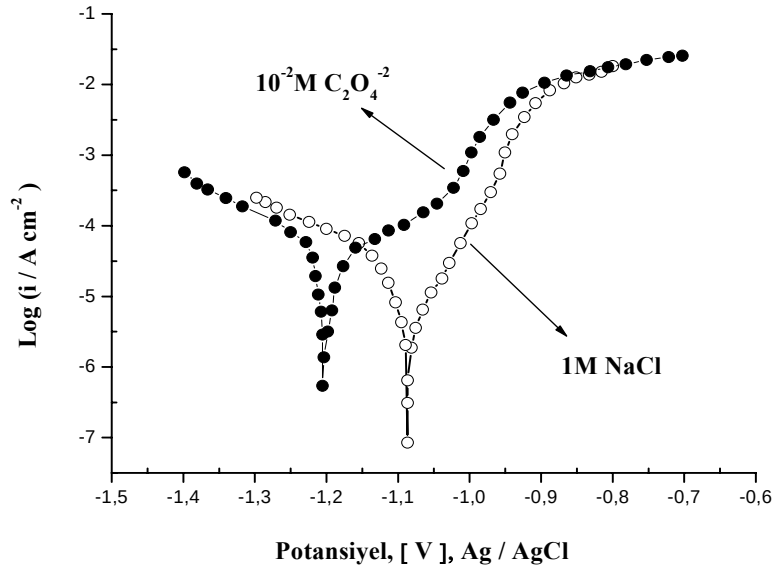
Şekil 4.19 Çinko elektrodun 10 dakika 0.1 M WO_4^{-2} çözeltisinde bekletildikten sonra $1 \text{ M NaCl} + x \text{ M Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [x : 0.0 ($\circ$), 10^{-2} M ($\bullet$)] çözeltisinde elde edilen AC empedans eğrileri



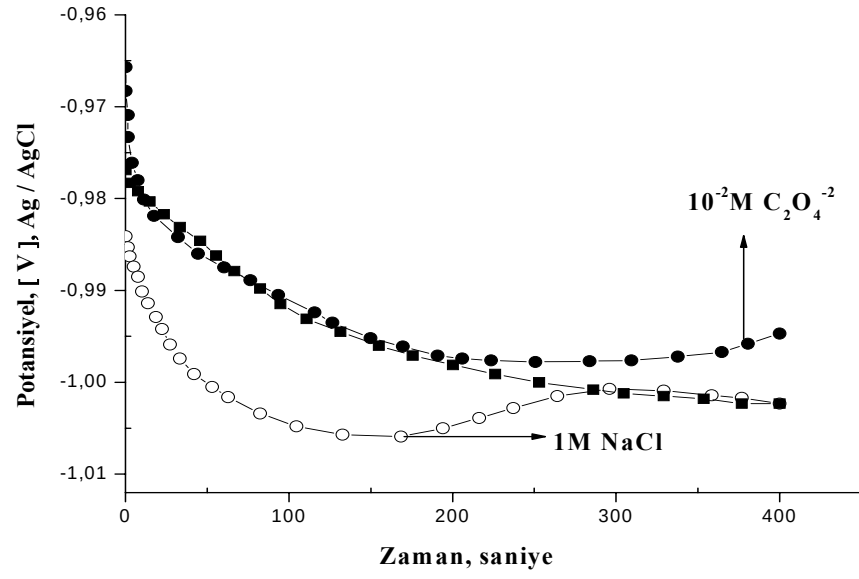
Şekil 4.20 Çinko elektrodun 10 dakika 0.1 M WO_4^{-2} çözeltisinde bekletildikten sonra $1 \text{ M NaCl} + 10^{-3} \text{ M Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltisinde elde edilen AC empedans eğrisi



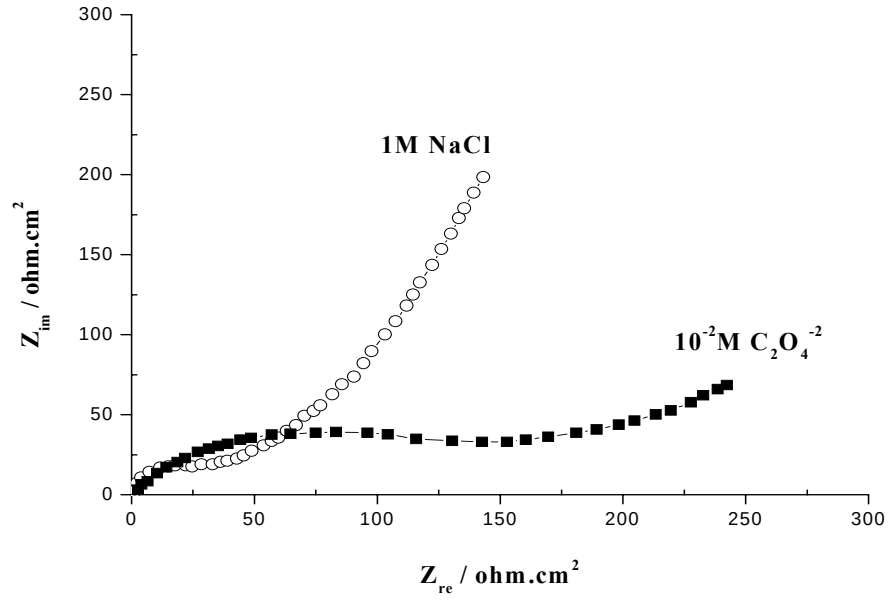
Şekil 4.21 Çinko elektrodun 10 dakika 0.1M WO_4^{2-} çözeltisinde bekletildikten sonra $1\text{M NaCl} + 10^{-3}\text{M Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi



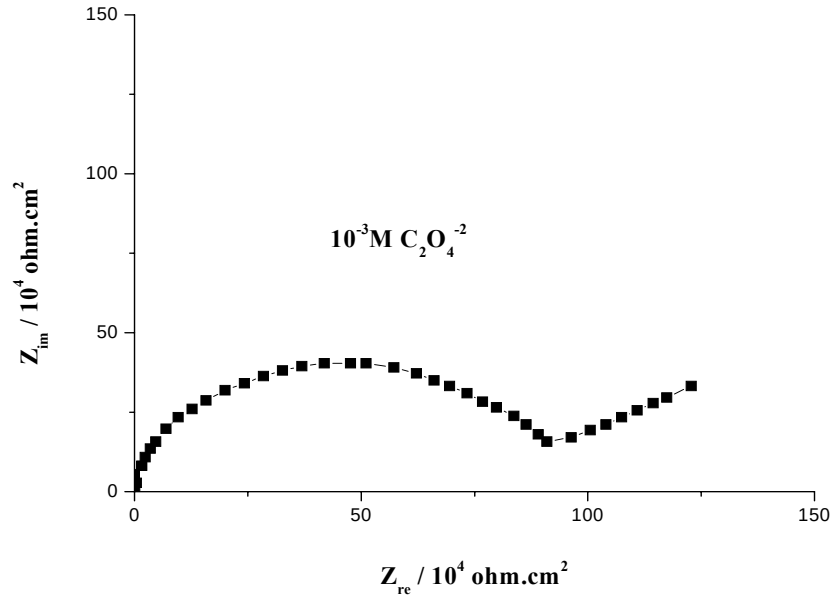
Şekil 4.22 Çinko elektrodun 10 dakika 0.1M WO_4^{2-} çözeltisinde bekletildikten sonra $1\text{M NaCl} + x\text{M Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [$x: 0.0 (\circ), 10^{-2}\text{M} (\bullet)$] çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrileri



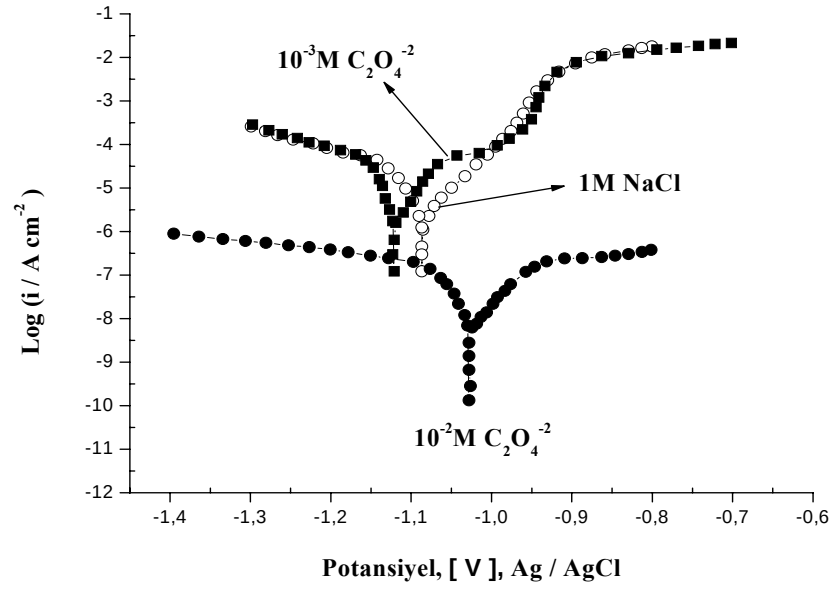
Şekil 4.23 Çinko elektrodun 10dakika 0.1M HPO_4^{-2} çözeltisinde bekletildikten sonra $1\text{ M NaCl} + x\text{ M Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [x : 0.0 ($\circ$), 10^{-2} M ($\bullet$), 10^{-3} M ($\blacksquare$)] çözeltisinde elde edilen potansiyel-zaman eğrileri



Şekil 4.24 Çinko elektrodun 10 dakika 0.1M HPO_4^{-2} çözeltisinde bekletildikten sonra $1\text{ M NaCl} + x\text{ M Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [x : 0.0 ($\circ$), 10^{-2} M ($\blacksquare$)] çözeltisinde elde edilen AC empedans eğrileri



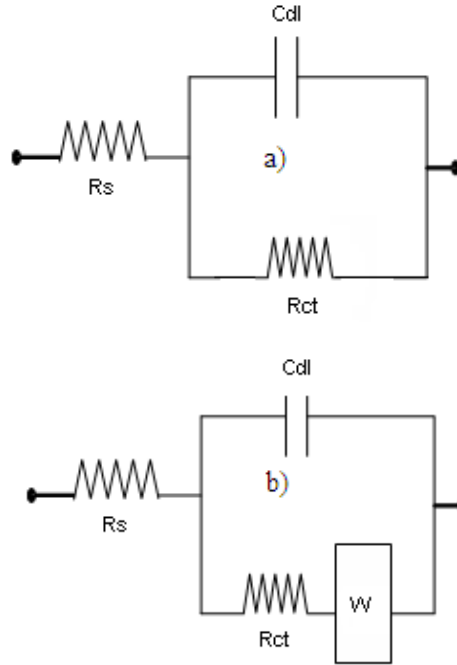
Şekil 4.25 Çinko elektrodun 10 dakika 0.1M HPO_4^{-2} çözeltisinde bekletildikten sonra $1\text{ M NaCl} + 10^{-3}\text{ M M Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltisinde elde edilen AC empedans eğrisi



Şekil 4.26 Çinko elektrodun 10 dakika 0.1M HPO_4^{-2} çözeltisinde bekletildikten sonra $1\text{ M NaCl} + x\text{ M Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [x: 0.0 ($\circ$), 10^{-2} M ($\bullet$), 10^{-3} M ($\blacksquare$)] çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrileri

Çizelge 4.4 Çinkonun 0.1M MoO_4^{-2} , 0.1M WO_4^{-2} ve 0.1M HPO_4^{-2} çözeltisinde 10'ar dakika bekletildikten sonra 1M NaCl +xM $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [x: 0, 10^{-2} , 10^{-3}] ortamda 25°C de elde edilen korozyon parametreleri

Ortam	E_{kor} (V)	$-\beta_k$ (mV)	β_a (mV)	i_{kor} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	R_p ($\Omega.\text{cm}^2$)	% iE
1 M NaCl	-1.23	150	662	166	310	
MoO_4^{-2}	-1.09	211	26	4.8	2600	97
WO_4^{-2}	-1.09	174	37	4.1	3260	97.4
HPO_4^{-2}	-1.14	120	180	17.5	1670	89.5
+10^{-2} M $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$	-1.19	86	166	45.2	530	75
MoO_4^{-2}	-1.22	148	266	77	510	52.3
WO_4^{-2}	-1.02	223	111	8	4000	95
HPO_4^{-2}	-1.03	410	198	0.006	> 7000	100
+10^{-3} M $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$	-1.18	77	208	29.9	850	83.5
MoO_4^{-2}	-0.83	-	-	< 0.006	> 7000	100
WO_4^{-2}	-0.53	3642	-	< 0.006	> 7000	100
HPO_4^{-2}	-1.03	144	129	64.2	1630	61



Şekil 4.27 Çinkonun AC empedansından elde edilen **a)** kaplamasız ve **b)** kaplamalı ortamlarda önerilen eşdeğer devreler

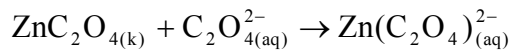
4.3 Çinko, Bakır ve Pirincin Korozyonuna Nötür ve Asidik Ortamında Oksalat ve BTA'nın Etkisi

4.3.1 Nötr ortamda

Nötr ortamda (0.5M NaCl) çinko, bakır ve pirincin korozyonuna BTA ve oksalatın etkisi elektrokimyasal teknikler kullanılarak araştırıldı. Kabasakaloğlu, M. vd (2003) korozyon inhibisyonu elektrodun yüzey ön işlemine bağlıdır. Tekrar edilebilir sonuçlar elde edebilmek için, bütün deneylerde olduğu gibi burada da 1200 lük zımpara ile parlatılan elektrotlar çalışma çözeltisine daldırılmadan önce 0.15M HCl çözeltisinde 20 saniye tutulduktan sonra çift distile su ile yıkanıp, çalışma çözeltilerine daldırılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Daldırmadan sonra elektrot potansiyelleri bütün deneylerde olduğu gibi 1200 saniye süreyle kaydedildi.

Sonra AC-empedans eğrileri ve en son adımda ise akım-potansiyel eğrileri elde edildi (Şekil 4.28-4.36). Bu koşullarda ölçülen ve hesaplanan korozyon parametreleri Çizelge 4.5'de verilmiştir.

Belirlenen verilere göre 0.5M NaCl ortamında oksalat, çinkonun korozyonunu azaltırken, bakırın korozyonunu hızlandırmaktadır. Pirincin korozyonu üzerine oksalatın etkisi ise oksalat derişimine bağlı olmaktadır. İnhibisyon etkisi oksalat miktarının artışıyla önce artmakta sonra ise azalmaktadır. Kabasakaloğlu, M. vd (2003) en etkin derişim 10^{-3} M'dir. Yüksek oksalat derişiminde inhibisyonun azalması çinko oksalatın $\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ halinde çözünmesi ile açıklanabilir.

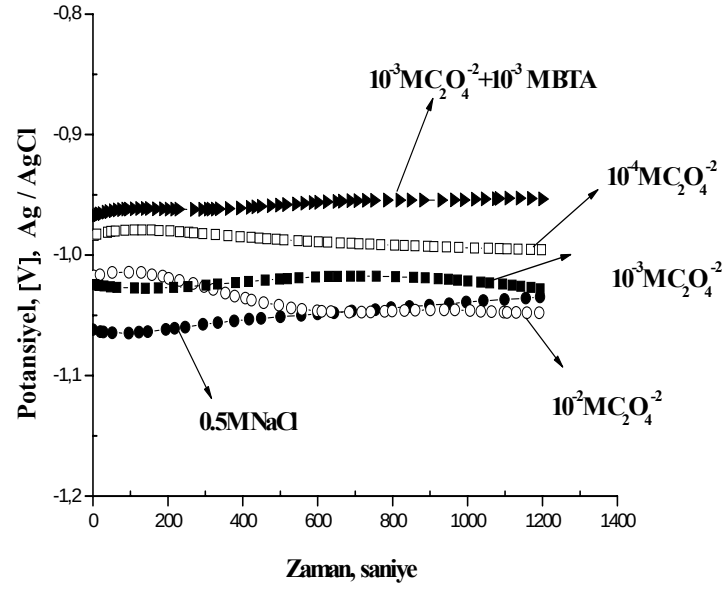


Oksalat, 0.5M NaCl ortamda bakırın korozyonunu az da olsa yavaşlatmaktadır. Bu sonuçlar, bakır oksalatın çözünürlüğünün yüksek olduğunu göstermektedir. Bu da oksalat iyonlarının bakır yüzeyinde CuO oluşumunu kısmen engellediği ve

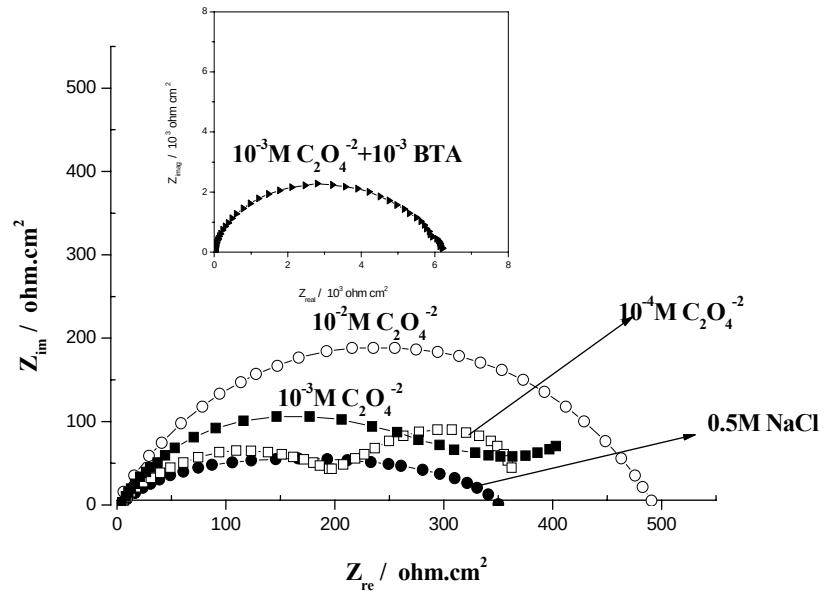
metal/çözelti arayüzeyindeki direnci d         anlamına gelmektedir. Oksalat pirincin korozyonunu da hızlandırmaktadır. BTA ise bu k    etkiyi kısmen azaltmaktadır. Kabasakaloğlu, M. vd (2003) bakırın korozyonunun inhibisyonu için yeterli BTA derişimi 10^{-3} M dir. Bu nedenle bu çalışmada çinko, bakır ve pirincin korozyonuna 10^{-3} M BTA'nın etkisine bakıldı (  izelge 4.5). Weast R.C., Handbook of Chemistry and Physics (1972) pirincin korozyonunda ortama Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonları geçer. Cu^{2+} iyonları CuC_2O_4 şekline dönüşür. Fakat Cu^{1+} iyonları Cu-BTA halini alır. Bu da metal yüzeyini kapatarak pirincin korozyonunu önlemektedir. Lin, Bi-lan and at all (2008) Zn^{+2} iyonları da TTA ve BTA ile koordinasyon bileşiği ZnBTA ve ZnTTA verir. Bu bileşikler metal yüzeyde ince bir film tabakası oluşturur. Korozyonun artması bu filmin oluşmadığını tersine CuC_2O_4   n oluştuğunu ifade etmektedir.

Yükseltgenme pik akımı, akım-potansiyel eğrilerinde bakır ve pirinç için yaklaşık 0.0 Voltta görüldü. Bu potansiyelde oluşan Cu^{2+} ve Cu^{1+} iyonlarının yükseltgenme pikleri birbirinden farklı değildir. Bu yüzden sadece bir yükseltgenme potansiyel gözlendi. Buda bakır ve pirincin benzer elektrokimyasal özelliklere sahip olduğunu ve sadece Cu^{2+} iyonun oluştuğunu göstermektedir. Zhang, Y.N. and at all (2008) benzer yükseltgenme potansiyeli literatürde de gözlendi. Çinkonun akım-potansiyel eğrisinde ise -0.95 V'ta gözlenen anodik akım piki, yine Zn^{2+} iyonun oluşumunu ifade etmektedir.

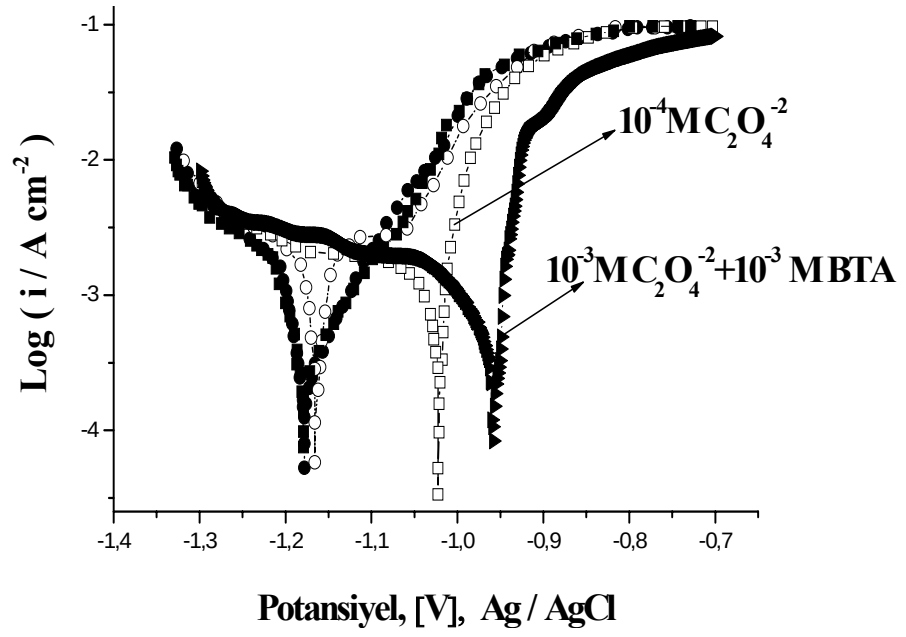
Akım-potansiyel ve özellikle de AC empedans eğrilerine bakıldığında, korozi   ortamlara göre korozyon hızının değiştiği görülmektedir. Bu değişiklik metal/çözelti arayüzünde bir değişimin olduğunu ifade eder. Çinkonun NaCl ortamda belirlenen Nyquist diyagramında bir kapasitif lop olduğu belirlendi. Az miktarda oksalat iyonu içeren 0.5M NaCl ortamda ise AC empedansda iki kapasitif lop gözlendi. Bu da metal yüzeyde iki tabakanın olduğunu g  steirir. AC empedansın çalışılan korozi   ortamların bişeşimine bağlı olarak değiştiği gözlendi. Anodik sınır akımı bölgesi pirinç için akım-potansiyel bölgesinde görülmektedir(  ekil 4.36). Bu da gösteriyor ki pirincin 0.5M NaCl + 10^{-3} M oksalat + 10^{-3} M BTA ortamdaki korozyonu anodik reaksiyonu tarafından kontrol edilmektedir.



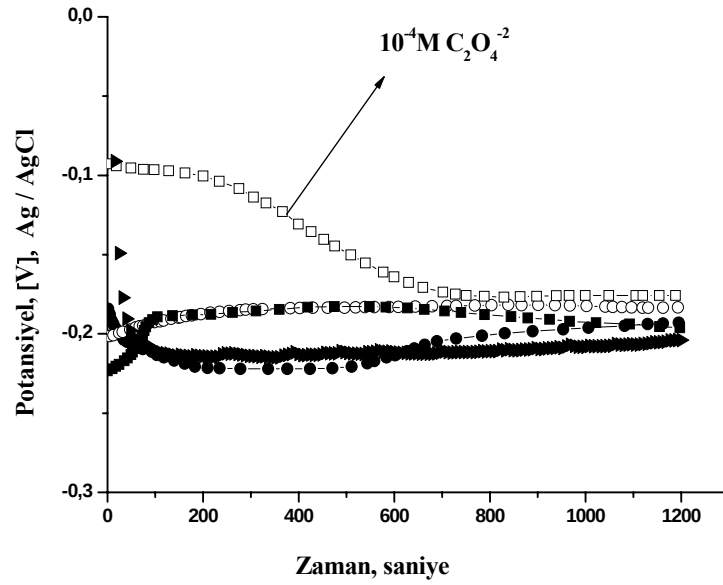
Şekil 4.28 Çinko elektrodun 0.5M NaCl + x M $C_2O_4^{2-}$ [x: 0.0 (●), 10^{-4} (□), 10^{-3} (■), 10^{-2} (○)] ve 0.5M NaCl + 10^{-3} M $C_2O_4^{2-}$ + 10^{-3} M BTA (►) BTA çözeltilerindeki potansiyel-zaman eğrileri



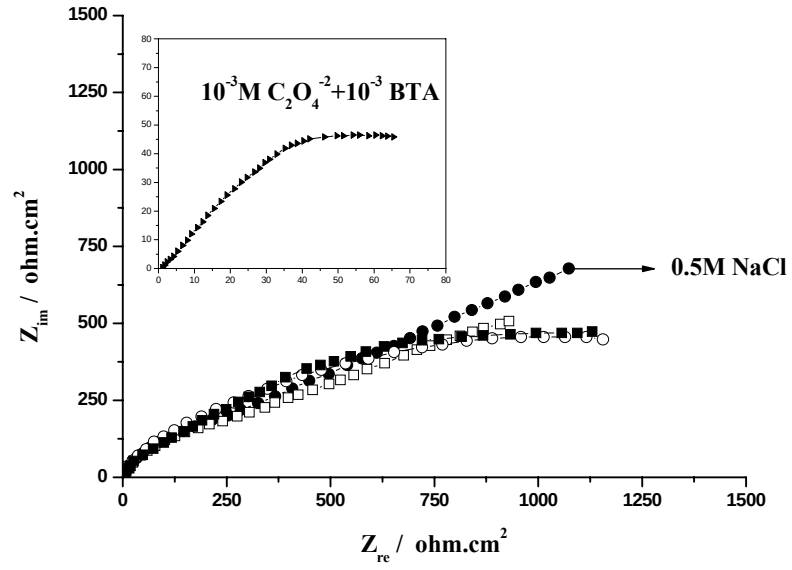
Şekil 4.29 Çinko elektrodun 0.5M NaCl + x M $C_2O_4^{2-}$ [x: 0.0 (●), 10^{-4} (□), 10^{-3} (■), 10^{-2} (○)] ve 0.5M NaCl + 10^{-3} M $C_2O_4^{2-}$ + 10^{-3} M BTA (►) BTA çözeltilerindeki AC empedans eğrileri



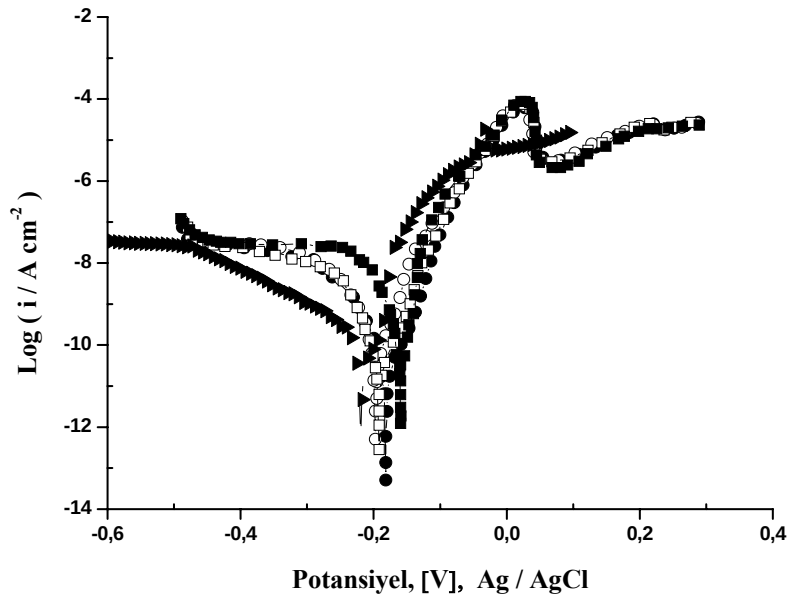
Şekil 4.30 Çinko elektrodun 0.5M NaCl + x M $C_2O_4^{2-}$ [x: 0.0 (●), 10^{-4} (□), 10^{-3} (■), 10^{-2} (○)] ve 0.5M NaCl + 10^{-3} M $C_2O_4^{2-}$ + 10^{-3} M BTA (►) BTA çözeltilerindeki akım-potansiyel eğrileri



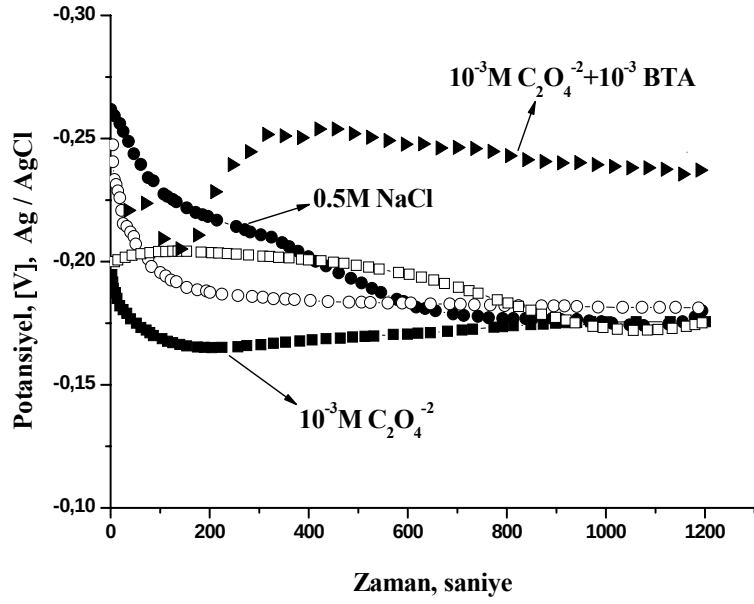
Şekil 4.31 Bakır elektrodun 0.5M NaCl + x M $C_2O_4^{2-}$ [x: 0.0 (●), 10^{-4} (□), 10^{-3} (■), 10^{-2} (○)] ve 0.5M NaCl + 10^{-3} M $C_2O_4^{2-}$ + 10^{-3} M BTA (►) BTA çözeltilerindeki potansiyel-zaman eğrileri



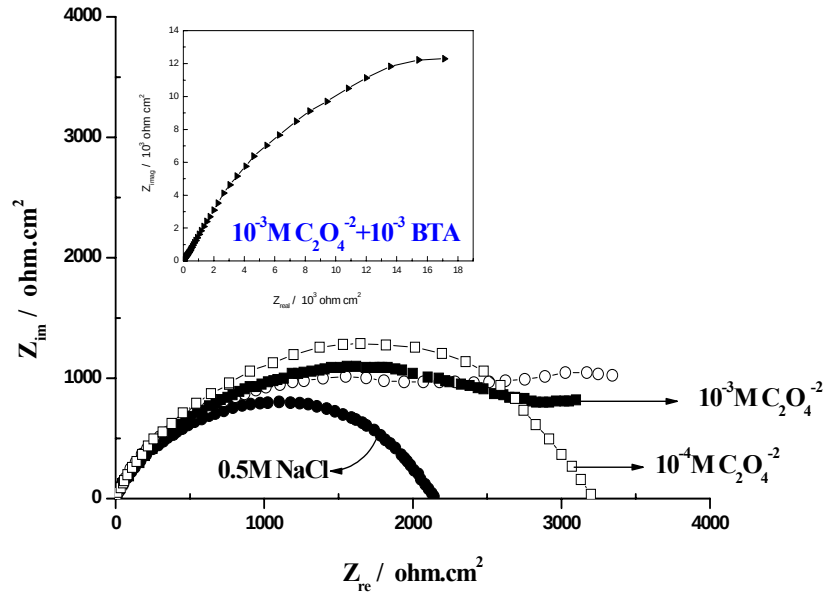
Şekil 4.32 Bakır elektrodun 0.5M NaCl + x M C₂O₄⁻² [x: 0.0 (●), 10⁻⁴ (□), 10⁻³ (■), 10⁻² (○)] ve 0.5M NaCl + 10⁻³ M C₂O₄⁻² + 10⁻³ M BTA (►) BTA çözeltilerindeki AC empedans eğrileri



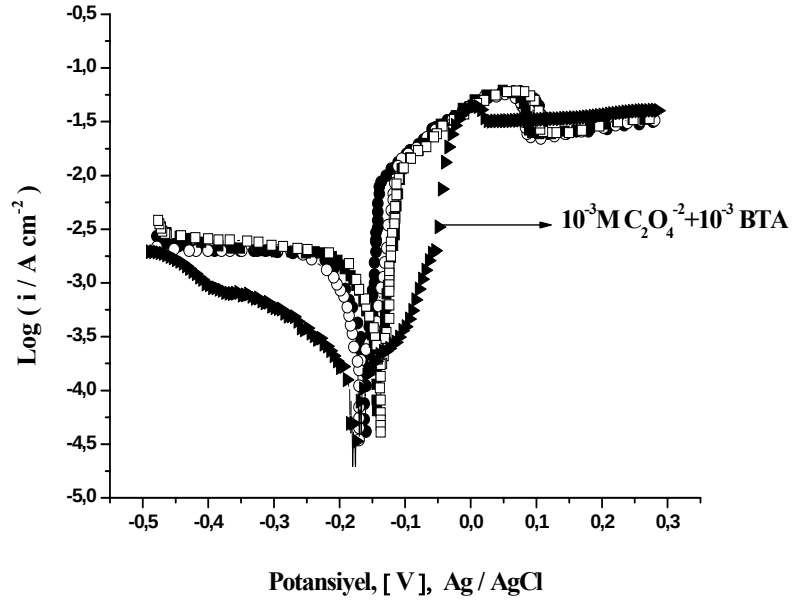
Şekil 4.33 Bakır elektrodun 0.5M NaCl + x M C₂O₄⁻² [x: 0.0 (●), 10⁻⁴ (□), 10⁻³ (■), 10⁻² (○)] ve 0.5M NaCl + 10⁻³ M C₂O₄⁻² + 10⁻³ M BTA (►) BTA çözeltilerindeki akım-potansiyel eğrileri



Şekil 4.34 Pirinç elektrodun 0.5M NaCl + x M C₂O₄⁻² [x: 0.0 (●), 10⁻⁴ (□), 10⁻³ (■), 10⁻² (○)] ve 0.5M NaCl + 10⁻³ M C₂O₄⁻² + 10⁻³ M BTA (►) BTA çözeltilerindeki potansiyel-zaman eğrileri



Şekil 4.35 Pirinç elektrodun 0.5M NaCl + x M C₂O₄⁻² [x: 0.0 (●), 10⁻⁴ (□), 10⁻³ (■), 10⁻² (○)] ve 0.5M NaCl + 10⁻³ M C₂O₄⁻² + 10⁻³ M BTA (►) BTA çözeltilerindeki potansiye AC empedans eğrileri



Şekil 4.36 Pirinç elektrodun $0.5\text{M NaCl} + x\text{ M C}_2\text{O}_4^{2-}$ [x : 0.0 (●), 10^{-4} (□), 10^{-3} (■), 10^{-2} (○)] ve $0.5\text{M NaCl} + 10^{-3}\text{ M C}_2\text{O}_4^{2-} + 10^{-3}\text{ M BTA}$ (►) BTA çözeltilerindeki akım-potansiyel eğrileri

Çizelge 4.5 Çinko, bakır ve pirinç için oksalat ve BTA içeren 0.5M NaCl ortamda elde edilen korozyon parametreleri

Ortam	E_{kor} (V)	$-\beta_k$ (mV)	β_a (mV)	i_{kor} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	% iE
Çinko					
0.5M NaCl	-1.035	2014	9	60.8	-
+10 ⁻⁴ M C ₂ O ₄ ⁻²	-0.990	121	42	1.38	97.8
+10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ⁻²	-1.027	56	63	2.64	95.6
+10 ⁻² M C ₂ O ₄ ⁻²	-1.048	919	119	17.23	71.6
+10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ⁻² +10 ⁻³ M BTA	-0.950	464	118	24.0	60.5
Bakır					
0.5M NaCl	-0.177	534	106	3.63	-
+10 ⁻⁴ M C ₂ O ₄ ⁻²	-0.175	253	108	3.88	-
+10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ⁻²	-0.176	813	101	3.33	8.3
+10 ⁻² M C ₂ O ₄ ⁻²	-0.180	428	107	2.65	26.9
+10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ⁻² +10 ⁻³ M BTA	-0.234	131	85	0.22	94
Pirinç					
0.5M NaCl	-0.200	301	54	1.62	-
+10 ⁻⁴ M C ₂ O ₄ ⁻²	-0.176	285	51	1.85	-
+10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ⁻²	-0.190	237	56	2.37	-
+10 ⁻² M C ₂ O ₄ ⁻²	-0.180	392	55	2.49	-
+10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ⁻² +10 ⁻³ M BTA	-0.204	326	78	2.10	-

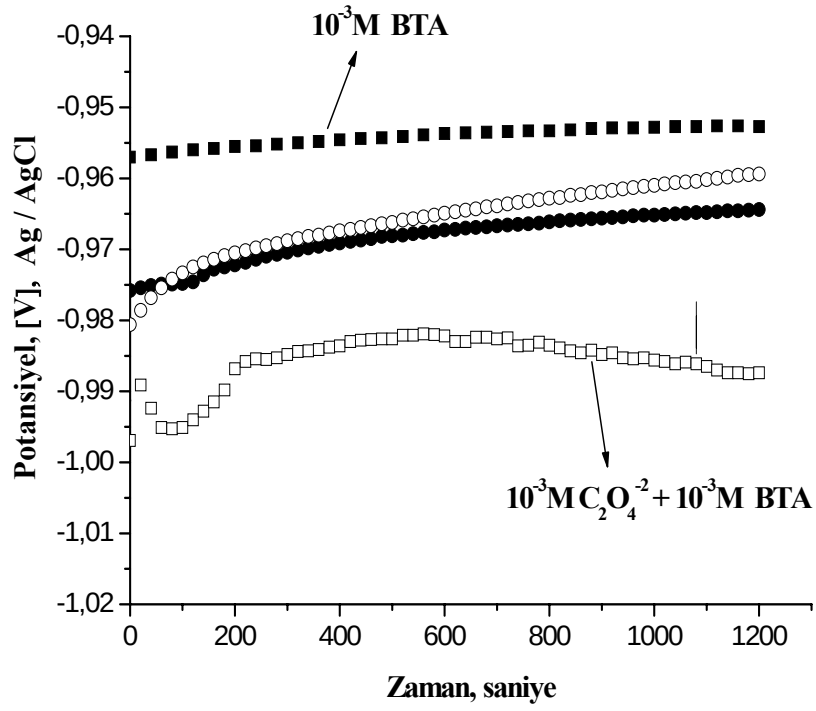
4.3.2 Asit ortamında

Çinko, bakır ve pirincin asidik ortamdaki (0.5M HCl) elektrokimyasal davranışına oksalat ve BTA maddelerin etkisi elektrokimyasal potansiyel-zaman, AC empedans ve akım-potansiyel yöntemleriyle araştırılmıştır. Anodik ve katodik Tafel eğrilerine çizilen teğetlerin kesiştiği noktada okunan potansiyel değeri, korozyon potansiyeli ve okunan akım değeri korozyon hızı olarak alındı. En uygun inhibitör derişimi olarak 10^{-3} M seçilmiştir ve bu derişimde hazırlanan oksalat ve BTA'nın çalışılan metallerin korozyonuna ayrı ayrı etkisine bakıldıktan sonra her ikisinin 10^{-3} M derişimde birlikte yaptıkları etki yani sinerjik etkileri de araştırıldı. Bu çalışmadaki deneylerin tümü 25°C de gerçekleştirildi. Asit ortamında çink, bakır ve pirinç elektrotlarına ait potansiyel-zaman, AC empedans ve akım-potansiyel eğrileri şekil 4.37-4.45'de, belirlenen korozyon karakteristikleri ise Çizelge 4.6-4.8'da verilmiştir.

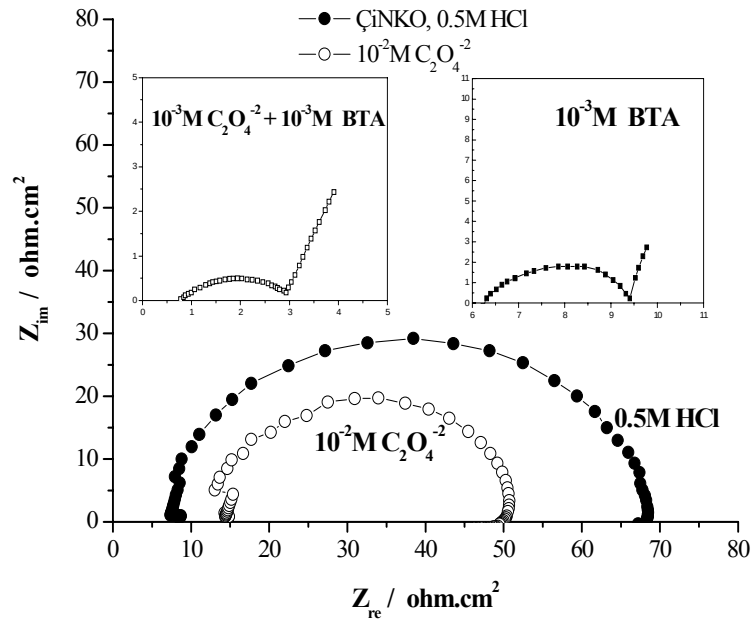
Çinkonun, asidik ortamındaki elektrot potansiyellerine oksalat ve BTA'nın ayrı ayrı etkisinin çok önemli olmadığı, ancak her ikisinin birlikte korozyon potansiyelini daha negatif bir değerden başlayarak pozitif yöne doğru kaydırıldığı gözlemlendi. Çinkonun asidik ortamdaki korozyonu hızlanmıştır.

Oksalat ve BTA'nın tek başına asidik ortamdaki pirincin korozyonunu sırayla %31 ve %10 oranında önlerken, her ikisinin birlikte olduğu ortamda ise sinerjik etki ile pirincin korozyonunu %88 oranında önleyebilmektedir.

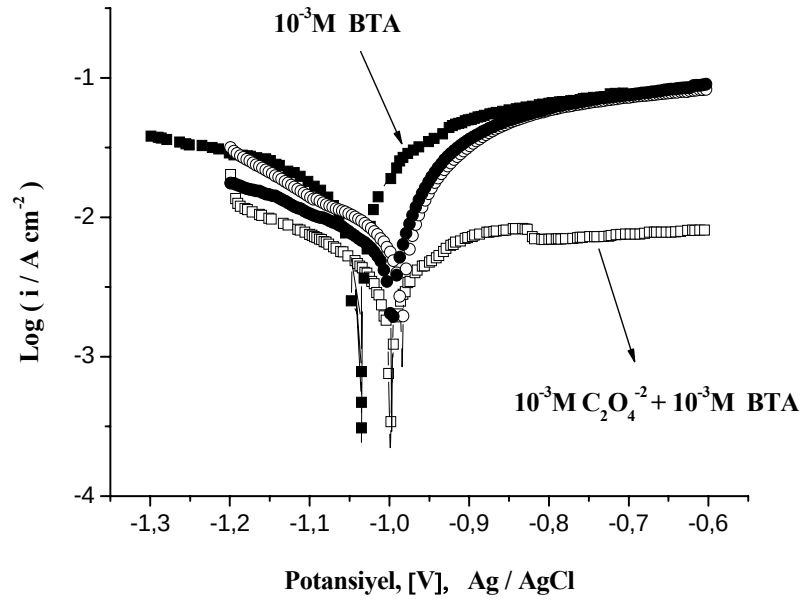
10^{-3} M BTA ve $C_2O_4^{-2}$ bakırın 0.5 M HCl ortamındaki denge potansiyelini farklı biçimde etkilemektedir. $C_2O_4^{-2}$ negatife, BTA ise pozitif yöne kaydırmaktadır. BTA bu neden anodik inhibitör olarak etkimektedir. Cu^{2+} 'nin oluşum piki $C_2O_4^{-2}$ ilavesiyle daha negatife kaymaktadır. BTA, bakırın asidik ortamdaki korozyonunu %71 oranında azalmıştır.



Şekil 4.37 Çinko elektrodun 0.5 M HCl (●), 10^{-3} M $C_2O_4^{2-}$ (○), 10^{-3} M BTA (■) ve 10^{-3} M $C_2O_4^{2-}$ + 10^{-3} M BTA (□) içeren 0.5 M HCl ortamda elde edilen potansiyel-zaman eğrileri



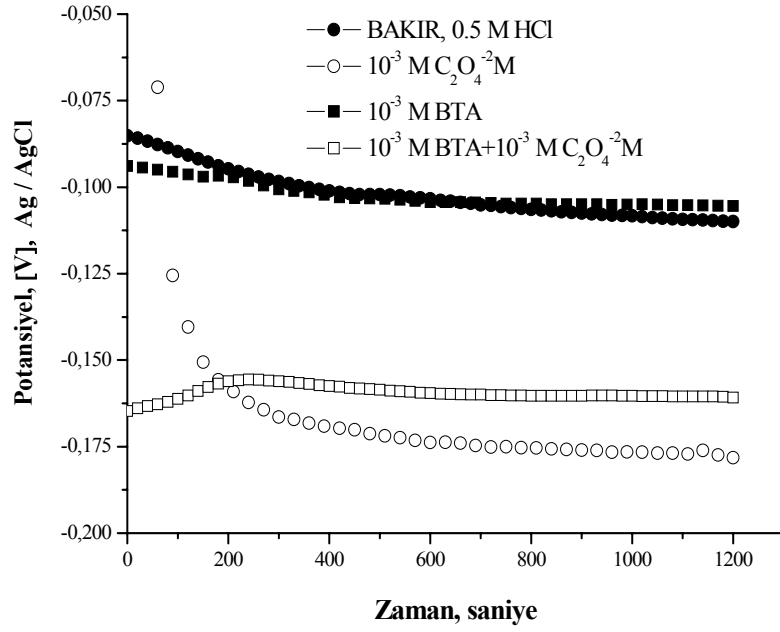
Şekil 4.38 Çinko elektrodun 0.5 M HCl (●), 10^{-3} M $C_2O_4^{2-}$ (○), 10^{-3} M BTA (■) ve 10^{-3} M $C_2O_4^{2-}$ + 10^{-3} M BTA (□) içeren 0.5 M HCl ortamda elde edilen AC empedans eğrileri



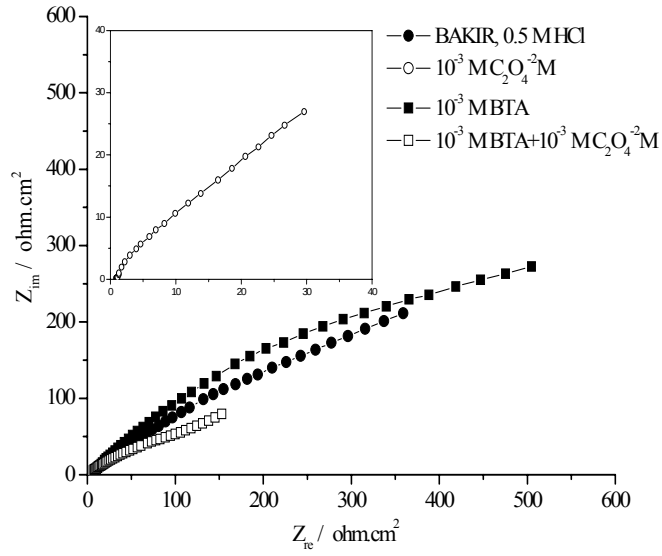
Şekil 4.39 Çinko elektrodun 0.5 M HCl (●), 10^{-3} M $C_2O_4^{2-}$ (○), 10^{-3} M BTA (■) ve 10^{-3} M $C_2O_4^{2-}$ + 10^{-3} M BTA (□) içeren 0.5 M HCl ortamda elde edilen akım-potansiyel eğrileri

Çizelge 4.6 Çinko için oksalat ve BTA içeren 0.5M HCl ortamda elde edilen korozyon parametreleri

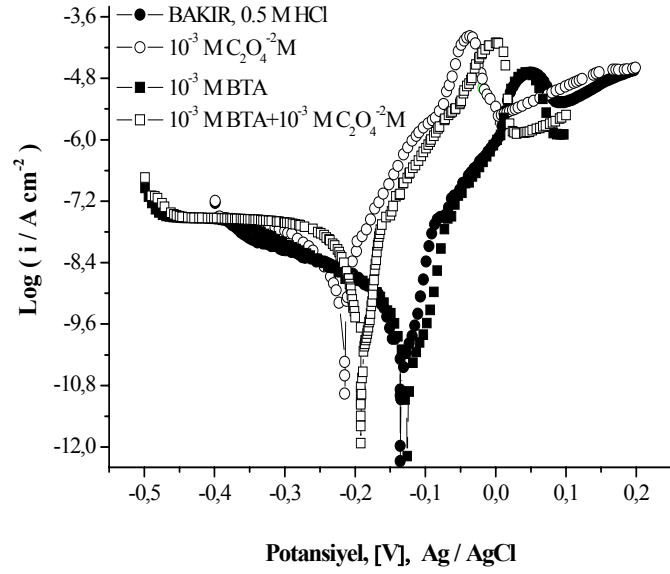
Ortam	E_{kor} (V)	$-\beta_k$ (mV)	β_a (mV)	i_{kor} ($\mu A\ cm^{-2}$)	% IE
0.5M HCl	-1.012	232	137	180	
+ 10^{-3} M $C_2O_4^{2-}$	-1.012	194	165	270	-
+ 10^{-3} M BTA	-1.056	196	175	1400	-
+ 10^{-3} M $C_2O_4^{2-}$ + 10^{-3} M BTA	-1.335	251	230	5100	-



Şekil 4.40 Bakır için 0.5 M HCl (●), 10^{-3} M $C_2O_4^{2-}$ (○), 10^{-3} M BTa (■) ve 10^{-3} M $C_2O_4^{2-} + 10^{-3}$ M BTa (□) içeren 0.5 M HCl ortamda elde edilen potansiyel-zaman eğrileri



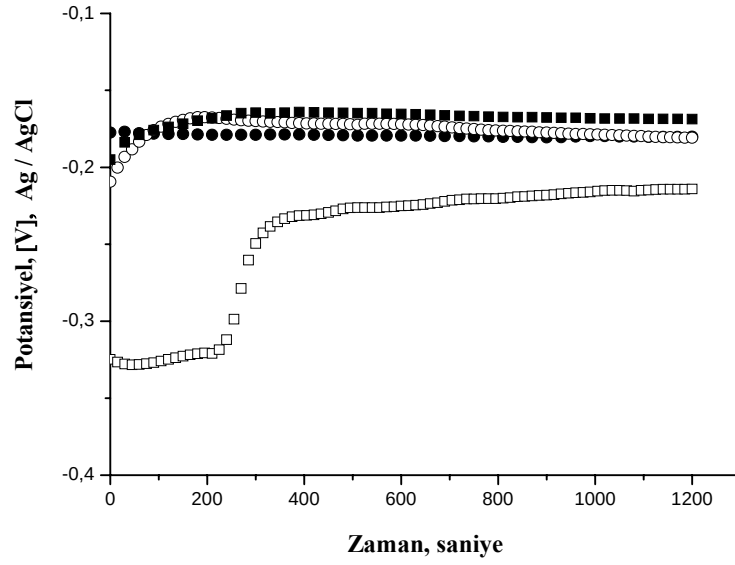
Şekil 4.41 Bakır için 0.5 M HCl (●), 10^{-3} M $C_2O_4^{2-}$ (○), 10^{-3} M BTa (■) ve 10^{-3} M $C_2O_4^{2-} + 10^{-3}$ M BTa (□) içeren 0.5 M HCl ortamda elde edilen AC empedans eğrileri



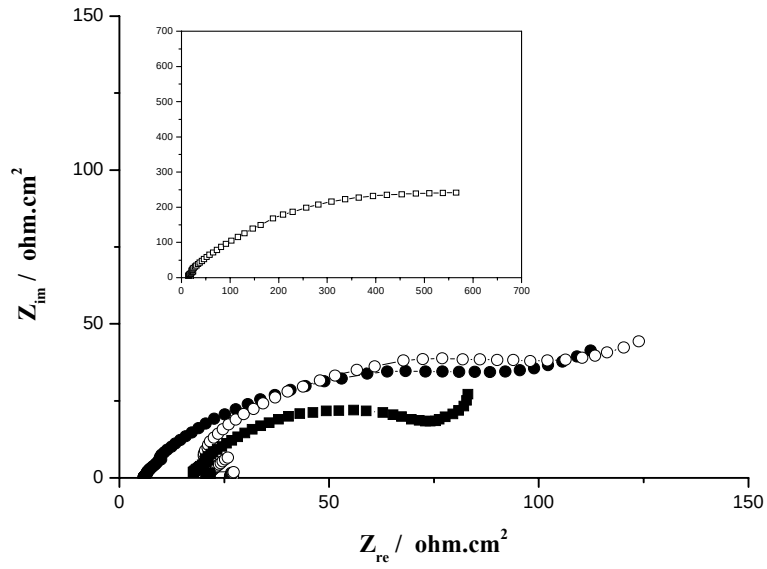
Şekil 4.42 Bakır için 0.5 M HCl (●), 10^{-3} M $C_2O_4^{2-}$ (○), 10^{-3} M BTA (■) ve 10^{-3} M $C_2O_4^{2-}$ + 10^{-3} M BTA (□) içeren 0.5 M HCl ortamda elde edilen akım-potansiyel eğrileri

Çizelge 4.7 Bakır için 0.5 M HCl (●) ve 10^{-3} M $C_2O_4^{2-}$ (○), 10^{-3} M BTA (■) ve 10^{-3} M $C_2O_4^{2-}$ + 10^{-3} M BTA (□) içeren 0.5 M HCl ortamda elde edilen korozyon parametreleri

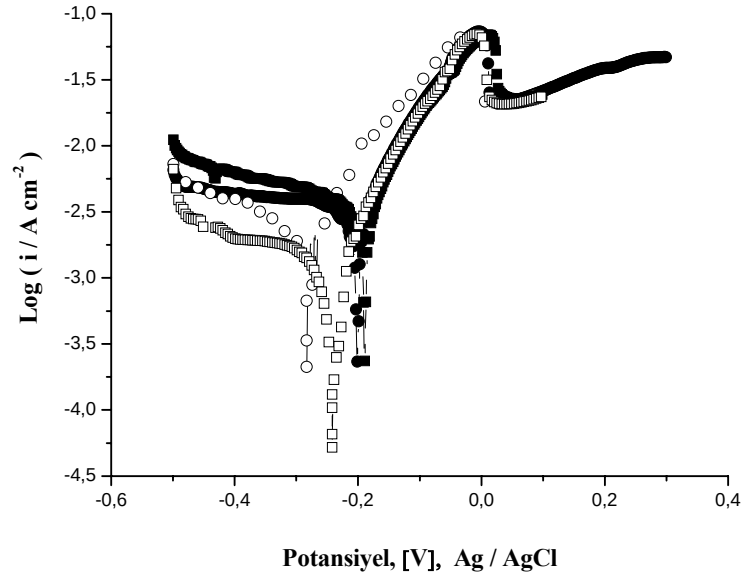
Ortam	E_{kor} (V)	$-\beta_k$ (mV)	β_a (mV)	i_{kor} ($\mu A cm^{-2}$)	% iE
0.5M HCl	-0.156	337	60	18	
+ 10^{-3} M $C_2O_4^{2-}$	-0.220	485	70	23	-
+ 10^{-3} M BTA	-0.144	230	58	5.2	71
+ 10^{-3} M $C_2O_4^{2-}$ + 10^{-3} M BTA	-0.199	835	66	38	-



Şekil 4.43 Pirinç için 0.5 M HCl (●), 10^{-3} M $C_2O_4^{2-}$ (○), 10^{-3} M BTA (■) ve 10^{-3} M $C_2O_4^{2-}$ + 10^{-3} M BTA (□) içeren 0.5 M HCl ortamda elde edilen potansiyel-zaman ve empedans eğrileri



Şekil 4.44 Pirinç için 0.5 M HCl (●), 10^{-3} M $C_2O_4^{2-}$ (○), 10^{-3} M BTA (■) ve 10^{-3} M $C_2O_4^{2-}$ + 10^{-3} M BTA (□) içeren 0.5 M HCl ortamda elde edilen AC empedans eğrileri



Şekil 4.45 Piriñ için 0.5 M HCl (●), 10^{-3} M $C_2O_4^{2-}$ (○), 10^{-3} M BTA (■) ve 10^{-3} M $C_2O_4^{2-}$ + 10^{-3} M BTA (□) içeren 0.5 M HCl ortamda elde edilen akım-potansiyel eğrileri

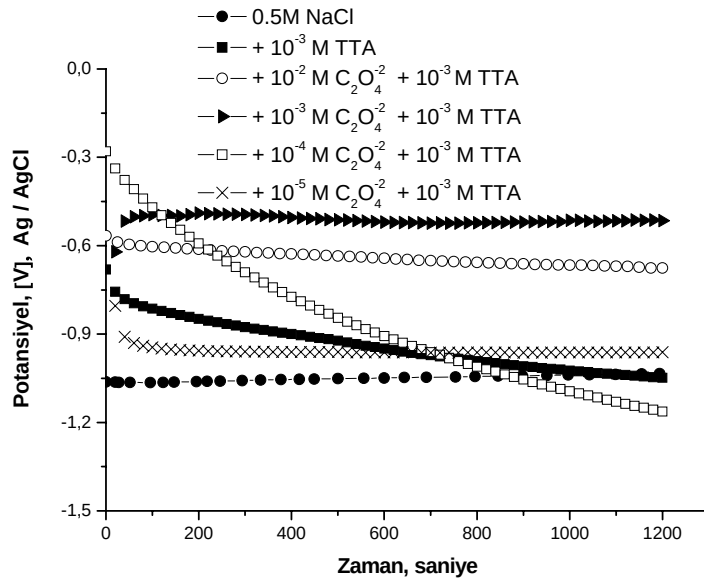
Çizelge 4.8 Piriñ için 0.5 M HCl (●) ve 10^{-3} M $C_2O_4^{2-}$ (○), 10^{-3} M BTA (■) ve 10^{-3} M $C_2O_4^{2-}$ + 10^{-3} M BTA (□) içeren 0.5 M HCl ortamda elde edilen korozyon parametreleri

Ortam	E_{kor} (V)	$-\beta_k$ (mV)	β_a (mV)	i_{kor} ($\mu A\ cm^{-2}$)	% iE
0.5M HCl	-0.237	381	77	110	
+ 10^{-3} M $C_2O_4^{2-}$	-0.263	212	85	76	31
+ 10^{-3} M BTA	-0.215	393	74	100	10
+ 10^{-3} M $C_2O_4^{2-}$ + 10^{-3} M BTA	-0.255	535	88	13	88

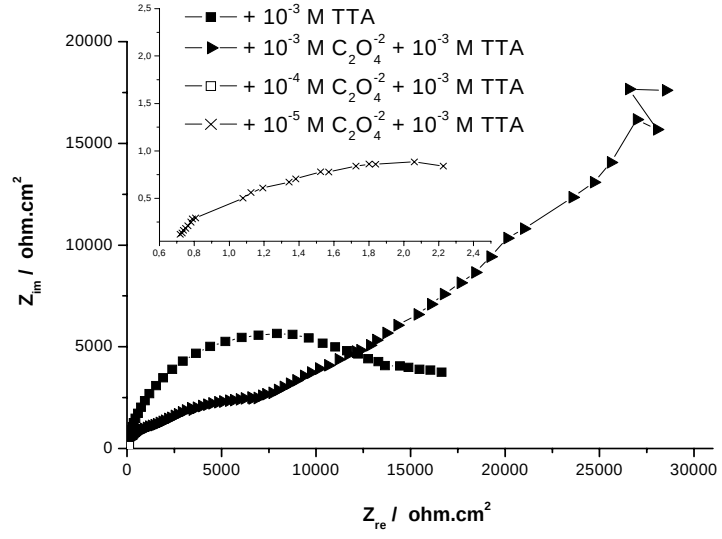
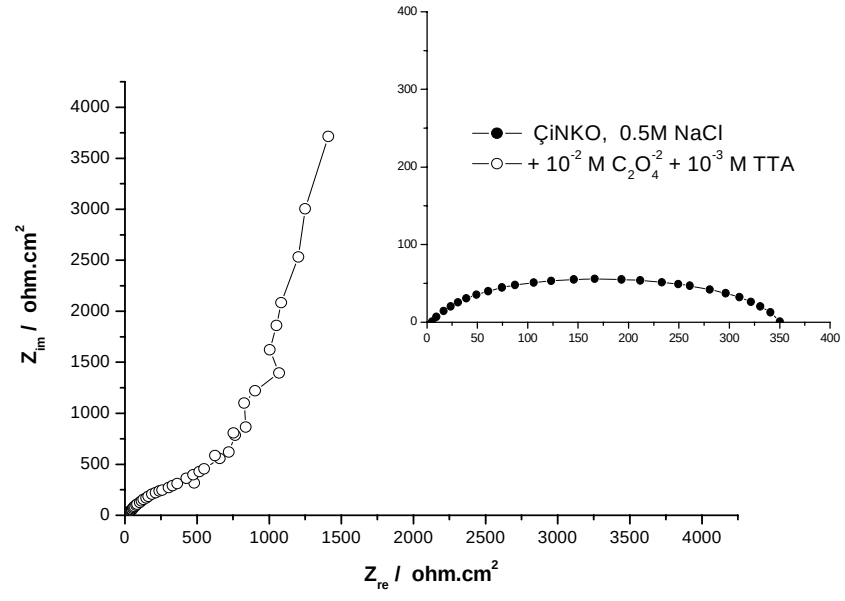
4.4 Çinko, Bakır ve Pirincin Korozyonuna Nötür ve Asidik Ortamda TTA ve Oksalatın Etkisi

4.4.1 Nötr ortamda

Çinko, bakır ve pirincin korozyonuna TTA ve oksalatın etkisi nötr ortamda (0.5M NaCl) ortamında elektrokimyasal yöntemler kullanarak araştırıldı. Bu yöntemler CH 660 B Instrument yardımıyla çinko, bakır ve pirinç elektrotların ortamda TTA ve oksalatın olduğu bu ortamda potansiyel-zaman, AC empedans ve akım-potansiyel eğrileri alındı. Tekrar edilebilecek sonuçlar elde edebilmek için bütün deneylerde olduğu gibi burada da elektrot yüzeyi 1200'lük zımpara ile parlatıldıktan sonra elektrot çözelti ortamına daldırılmadan önce 0.15 M HCl çözeltisinde 20 saniye tutulduktan sonra çift destile su ile yıkanıp, çalışma ortamına daldırılarak deneyler yapılmıştır. Elektrot potansiyelleri yine zamanla değişimi gözlenerek 20 dakika süreyle sabit kalması sağlandı. Potansiyel-zaman eğrileri alındıktan sonra AC empedans eğrileri ve ardından elektrot çözelti ortamından çıkarılmadan akım-potansiyel eğrileri elde edildi (Şekil 4.46-4.47). Bu koşullarda ölçülen ve hesaplanan korozyon parametreleri Çizelge 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.46 Çinko için 0.5M NaCl + x M TTA [x: 0.0 (●), 10⁻³ (■)] ve 0.5M NaCl + x M C₂O₄⁻² + 10⁻³ M TTA [x: 10⁻⁵ (×), 10⁻⁴ (□), 10⁻³ (▴), 10⁻² (○)] çözeltilerindeki potansiyel-zaman eğrileri



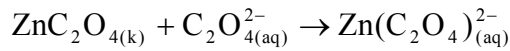
Şekil 4.47 Çinko için 0.5M NaCl + x M TTA [x: 0.0 (●), 10^{-2} (○), 10^{-3} (■)] ve 0.5M NaCl + x M $C_2O_4^{2-}$ + 10^{-3} M TTA [x: 10^{-5} (×), 10^{-4} (□), 10^{-3} (►)] çözeltilerindeki AC-empedans eğrileri

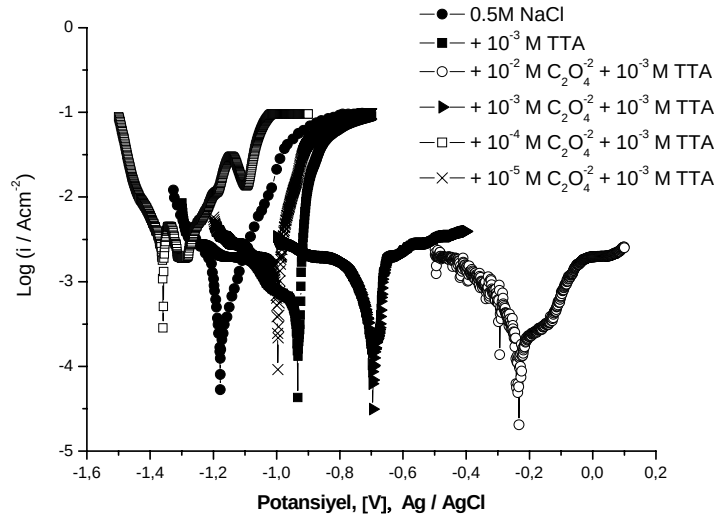
Çizelge 4.9 Çinkonun oksalat ve TTA içeren 0.5M NaCl ortamında elde edilen korozyon karakteristikleri

Ortam	E_{kor} (V)	$-\beta_k$ (mV)	β_a (mV)	i_{kor} ($\mu A\ cm^{-2}$)	% İ.E
0.5M NaCl	-1.035	2014	9	60.8	
+10 ⁻⁴ M C ₂ O ₄ ⁻²	-0.990	121	42	1.38	97.8
+10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ⁻²	-1.027	56	63	2.6	95.7
+10 ⁻² M C ₂ O ₄ ⁻²	-1.048	919	119	17.2	71.6
+10 ⁻³ TTA	-0.931	250	204	10	82.5
+10 ⁻² M C ₂ O ₄ ⁻² + 10 ⁻³ M TTA	-0.635	190	201	23.7	61
+10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ⁻² + 10 ⁻³ M TTA	-0.646	135	196	0.24	99.6
+10 ⁻⁴ M C ₂ O ₄ ⁻² + 10 ⁻³ M TTA	-1.432	39	1012	82	-
+10 ⁻⁵ M C ₂ O ₄ ⁻² + 10 ⁻³ M TTA	-0.989	218	99	6.3	89.6

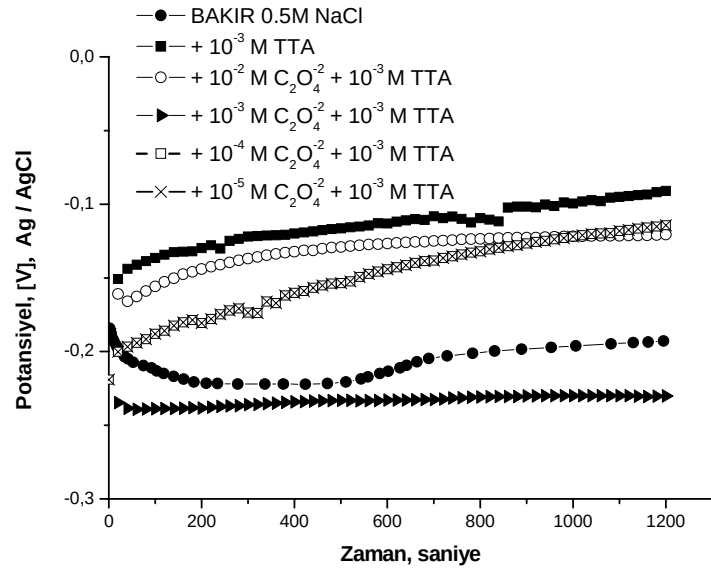
0.5M NaCl ortamında oksalat derişimi azaldıkça çinkonun korozyonu azalmaktadır. Oksalat TTA ile 10⁻³M derişimde sinerjik etki göstermiş olup, çinkonun korozyonu daha çok önlemiştir. Ayrıca çinkonun korozyonunu önlemede en etkin ortam 10⁻³M C₂O₄⁻² + 10⁻³M TTA olduğu belirlendi. Bu ortamda çinkonun potansiyeli pozitif yöne kaymış olup, anodik inhibitör olarak davranmıştır.

Belirlenen verilere göre çinkonun korozyonu oksalat derişimine göre değişmektedir. Oksalat derişimi sırayla 10⁻²M, 10⁻³M, 10⁻⁴M şeklinde azaldıkça inhibisyon değerleri sırayla yüzdesi 71, 95, 97 şeklinde artmaktadır. En yüksek inhibisyon oksalatın en düşük 10⁻⁴ M derişiminde elde edilmiştir. Oksalatın düşük derişimlerinde çinkonun korozyonu önlenebilmektedir. Yüksek oksalat derişiminde inhibisyon azalması ise çinko oksalatın Zn(C₂O₄)₂²⁻ halinde çözünmesi ile açıklanabilir.

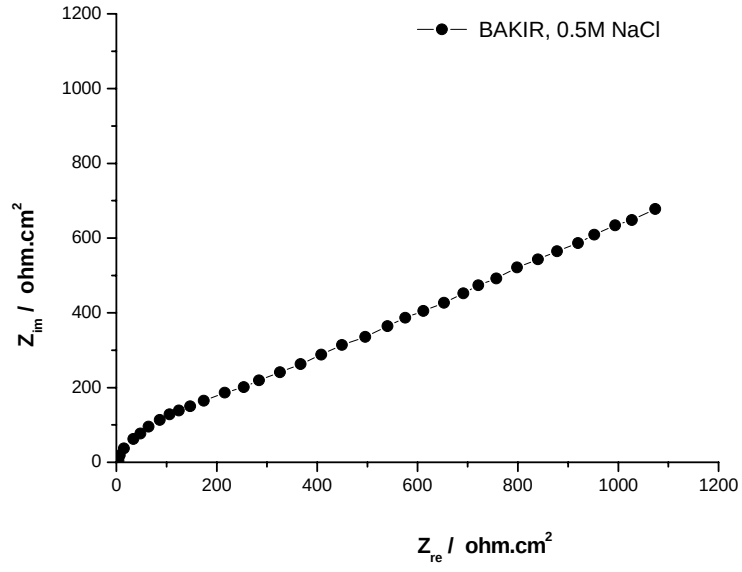




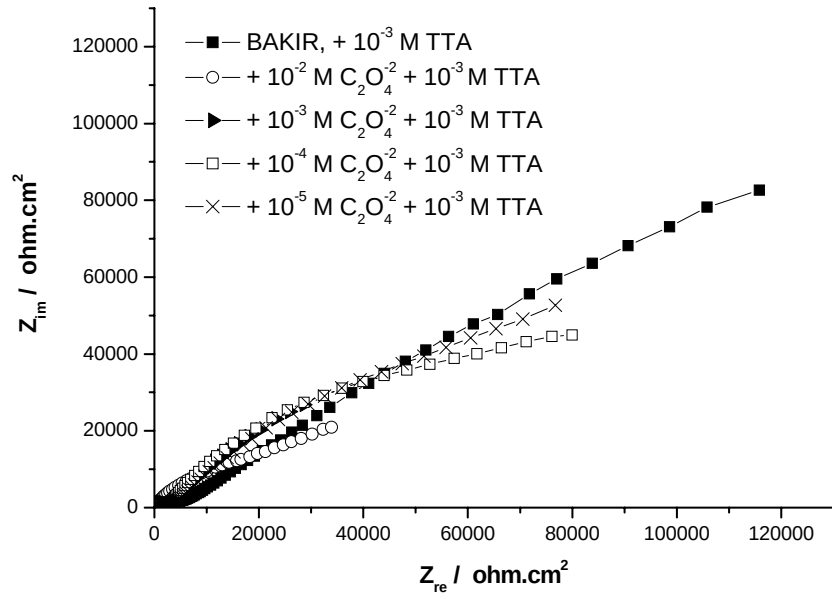
Şekil 4.48 Çinko için 0.5M NaCl + x M TTA [x: 0.0 (●), 10^{-3} (■)] ve 0.5M NaCl + xM $C_2O_4^{2-}$ + 10^{-3} M TTA [x: 10^{-5} (×), 10^{-4} (□), 10^{-3} (▶), 10^{-2} (○)] çözeltilerindeki akım-potansiyel eğrileri



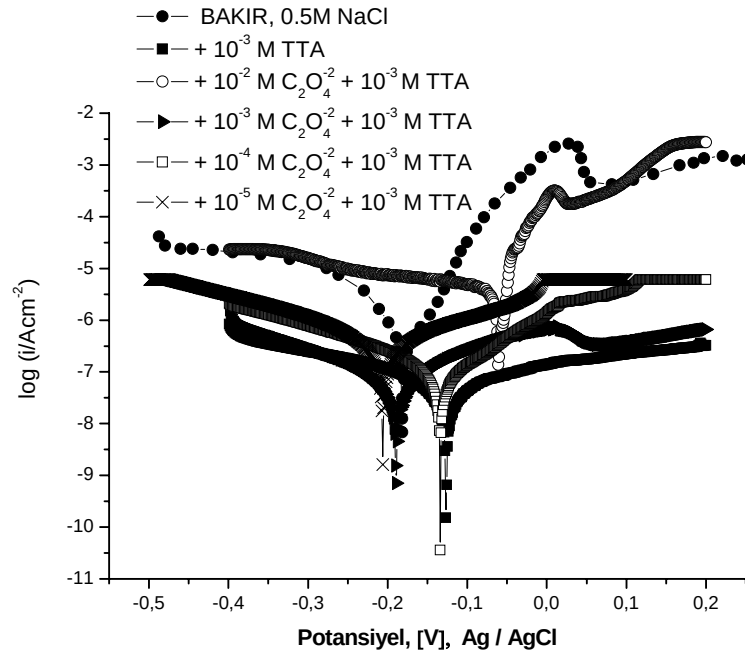
Şekil 4.49 Bakır için 0.5M NaCl + x M TTA [x: 0.0 (●), 10^{-3} (■)] ve 0.5M NaCl + x M $C_2O_4^{2-}$ + 10^{-3} M TTA [x: 10^{-5} (×), 10^{-4} (□), 10^{-3} (▶), 10^{-2} (○)] çözeltilerindeki potansiyel-zaman eğrileri



Şekil 4.50 Bakır için 0.5M NaCl çözeltilerindeki AC-empedans eğrisi



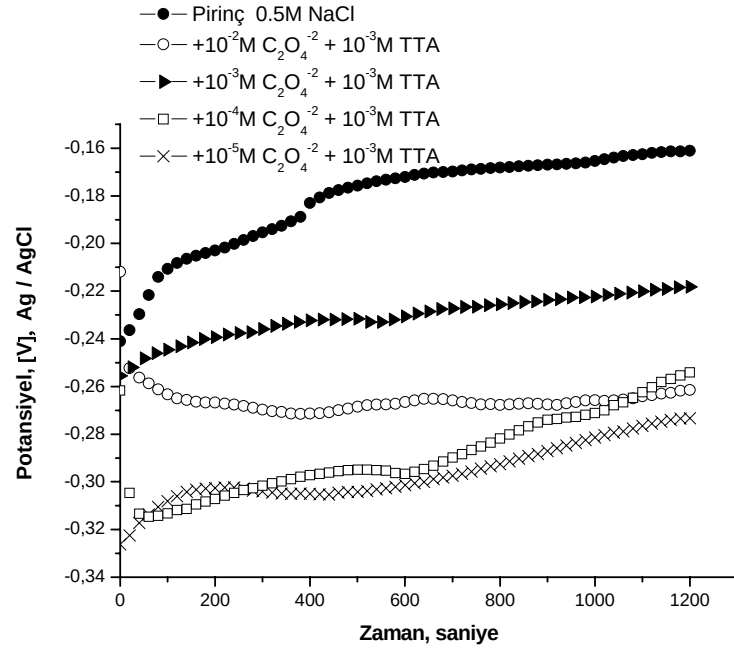
Şekil 4.51 Bakır için 10^{-3} M TTA ve 0.5M NaCl + x M $C_2O_4^{2-}$ + 10^{-3} M TTA [x: 10^{-5} (×), 10^{-4} (□), 10^{-3} (►), 10^{-2} (○)] çözeltilerindeki AC-empedans eğrileri



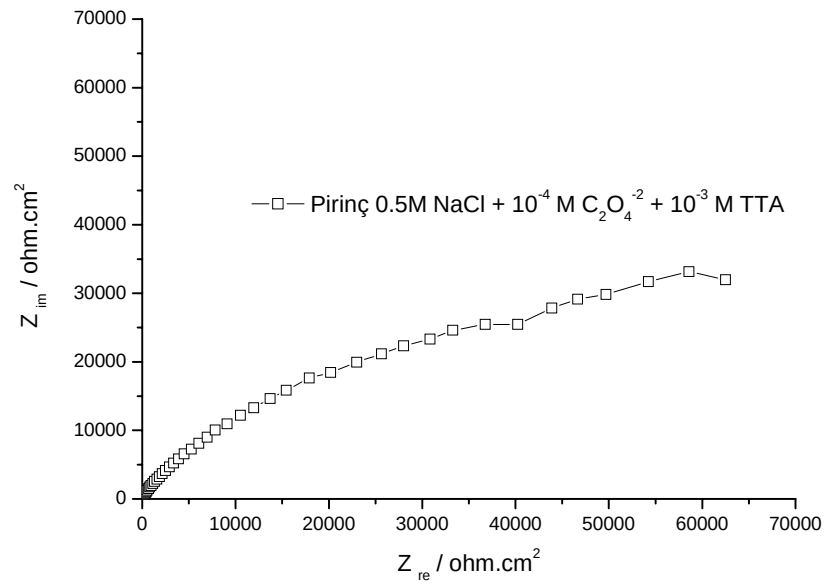
Şekil 4.52 Bakır için 0.5M NaCl + x M TTA [x: 0.0 (●), 10⁻³ (■)] ve 0.5M NaCl + x M C₂O₄⁻² + 10⁻³ M TTA [x: 10⁻⁵ (×), 10⁻⁴ (□), 10⁻³ (▴), 10⁻² (○)] çözeltilerindeki akım-potansiyel eğrileri

Çizelge 4.10 Bakırın C₂O₄⁻² ve TTA içeren 0.5 M NaCl ortamındaki korozyon karakteristikleri

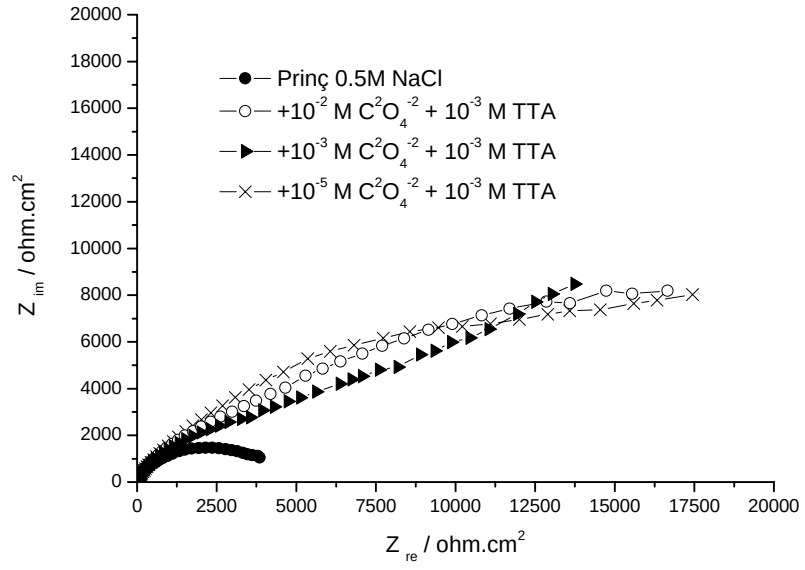
Ortam	E_{kor} (V)	$-\beta_k$ (mV)	β_a (mV)	i_{kor} ($\mu A\ cm^{-2}$)	% İ.E
0.5M NaCl	-0.177	534	106	3.63	
+10 ⁻⁴ M C ₂ O ₄ ⁻²	-0.175	253	108	3.88	-
+10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ⁻²	-0.190	237	56	3.33	08
+10 ⁻² M C ₂ O ₄ ⁻²	-0.180	428	107	2.65	27
+10 ⁻³ TTA	-0.140	228	225	0.11	97
10 ⁻² M C ₂ O ₄ ⁻² + 10 ⁻³ M TTA	-0.060	232	175	8.39	-
10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ⁻² + 10 ⁻³ M TTA	-0.158	310	283	0.24	93
10 ⁻⁴ M C ₂ O ₄ ⁻² + 10 ⁻³ M TTA	-0.125	193	108	0.15	96
10 ⁻⁵ M C ₂ O ₄ ⁻² + 10 ⁻³ M TTA	-0.216	173	272	0.65	82



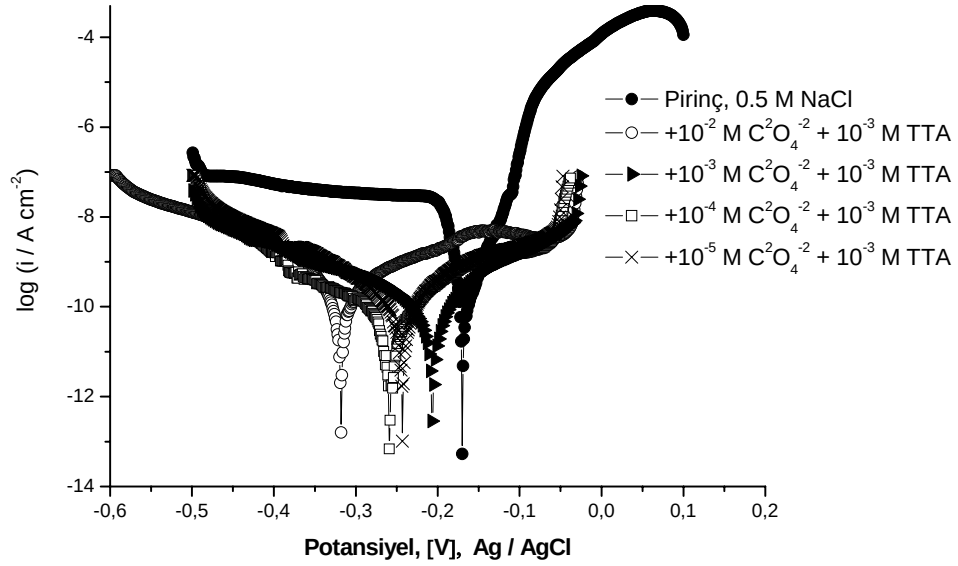
Şekil 4.53 Pirinç için 0.5M NaCl ve 0.5M NaCl + x M $C_2O_4^{2-}$ + 10^{-3} M TTA [x: 10^{-5} ($\times$), 10^{-4} ($\square$), 10^{-3} ($\blacktriangleright$), 10^{-2} ($\circ$)] çözeltilerindeki potansiyel-zaman eğrileri



Şekil 4.54 Pirinç için 0.5M NaCl + 10^{-4} M $C_2O_4^{2-}$ + 10^{-3} M TTA çözeltilerindeki AC-empedans eğrisi



Şekil 4.55 Pirinç için 0.5M NaCl ve 0.5M NaCl + x M $C_2O_4^{2-}$ + 10^{-3} M TTA [x: 10^{-5} ($\times$), 10^{-3} ($\blacktriangleright$), 10^{-2} ($\circ$)] çözeltilerindeki AC-empedans eğrileri



Şekil 4.56 Pirinç için 0.5M NaCl ve 0.5M NaCl + x M $C_2O_4^{2-}$ + 10^{-3} M TTA [x: 10^{-5} ($\times$), 10^{-4} ($\square$), 10^{-3} ($\blacktriangleright$), 10^{-2} ($\circ$)] çözeltilerindeki akım-potansiyel eğrileri

Çizelge 4.11 Pirincin $C_2O_4^{-2}$ ve TTA içeren 0.5 M NaCl ortamında elde edilen korozyon karakteristikleri

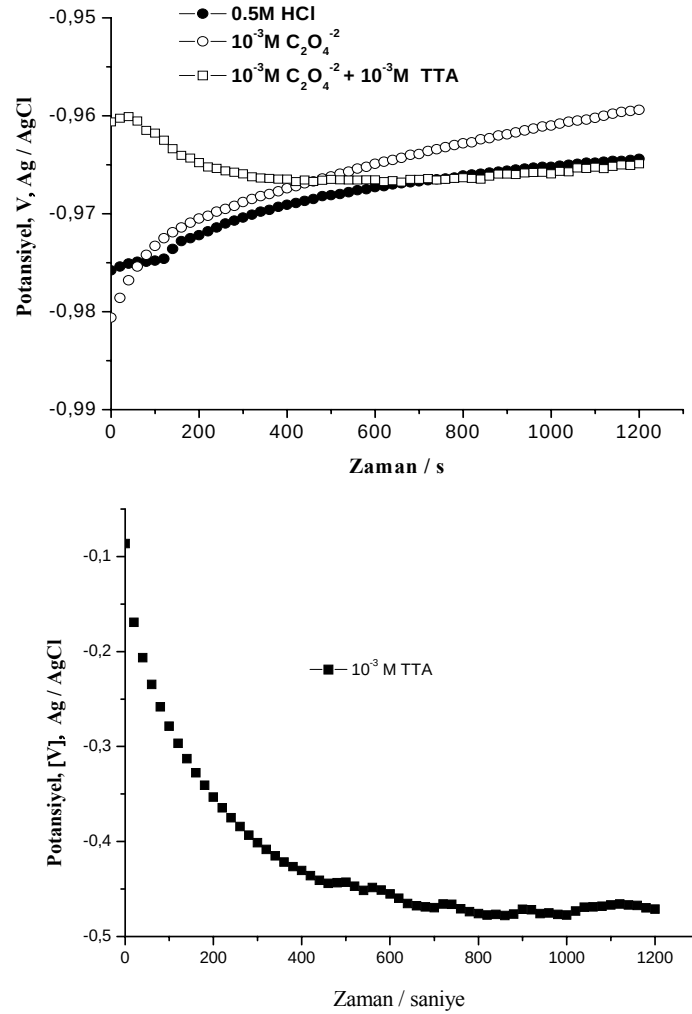
Ortam	E_{kor} (V)	$-\beta_k$ (mV)	β_a (mV)	i_{kor} ($\mu A\ cm^{-2}$)	% İ.E
0.5 M NaCl	-0.200	301	54	1.62	
+ 10^{-4} M $C_2O_4^{-2}$	-0.176	285	51	1.85	-
+ 10^{-3} M $C_2O_4^{-2}$	-0.176	289	81	51	-
+ 10^{-2} M $C_2O_4^{-2}$	-0.180	3921	55	2.5	-
+ 10^{-3} M TTA	-0.120	180	65	0.67	59
+ 10^{-2} M $C_2O_4^{-2}$ + 10^{-3} M TTA	-0.314	133	192	1.50	08
+ 10^{-3} M $C_2O_4^{-2}$ + 10^{-3} M TTA	-0.287	207	223	1.60	-
+ 10^{-4} M $C_2O_4^{-2}$ + 10^{-3} M TTA	-0.256	148	258	0.52	68
+ 10^{-5} M $C_2O_4^{-2}$ + 10^{-3} M TTA	-0.260	150	218	0.84	48

0.5 M NaCl ortamında oksalat derişimi azaldıkça çinkonun korozyonu daha fazla önlenebilirken, oksalat derişiminin artması bakırın korozyonunu yeterince önleyememiştir. Oksalatın TTA ile birlikte olması sinerjik etki göstermemiştir. TTA tek başına bakırın korozyonunu önleyebilmiştir. Oksalat pirincin korozyonunu önleyememiştir. Oksalatın olması inhibisyonu az da olsa arttırmış ama yeterli olmamıştır. 10^{-3} M TTA koruyucu etkiyi önce pirinçte sonra çinkoda en son bakırda gösterdi(pirinç>Zn>Cu). Oksalat, bakır ve pirincin korozyonunu hızlandırmaktadır. Pirinçte ise düşük oksalat derişiminde 10^{-3} M TTA ortamında inhibisyon görülmemektedir. Bu etki pirinç alaşımında çinko elementinin bulunmasından kaynaklanmaktadır. Oksalat, 0.5M NaCl ortamında bakırın korozyonunu az da olsa yavaşlatmaktadır (Çizelge 4.11). Bu sonuçlar bakır oksalatın çözünürlüğünün yüksek olduğunu göstermektedir. Bu da oksalat iyonlarının bakır yüzeyinde CuO oluşumunu kısmen engellediğini ve metal/çözelti arayüzeyindeki direnci düştüğü anlamına gelmektedir. Oksalat, bakır ve pirincin korozyonunu da hızlandırmaktadır. TTA ise bu kötü etkiyi bakır için BTA ile hemen hemen aynı etkiyi yaparak önemli ölçüde azaltmaktadır(Çizelge 10). Kabasakaloğlu, M. vd (2003) göre Cu^{+1} iyonları TTA ile polimerik yapı oluşturmaktadır. Ancak buradan pirinç için inhibisyon görülmendiğinden Cu^{+2} oluşumunu düşündürmektedir. Lin, Bi-Lan and at all (2008) göre ise korozyonun

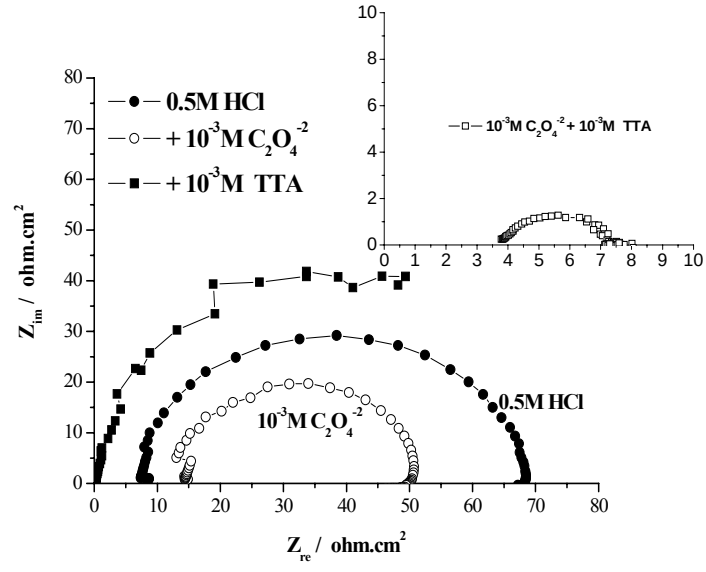
artması bu polimerik yapının oluşmadığını ve bu yapının yerine CuC_2O_4 korozyon ürününün oluştuğunu ifade etmektedir.

4.4.2 Asidik ortamda

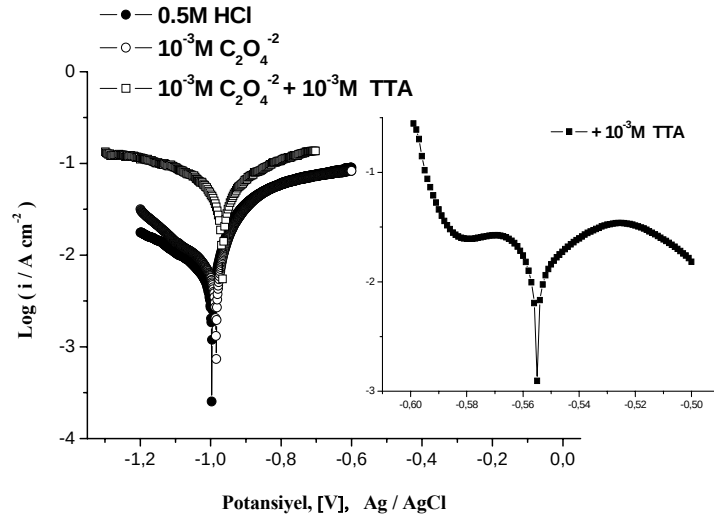
Çinko, bakır ve pirincin korozyonuna TTA ve oksalatın etkisi asidik ortamda (0.5M HCl) elektrokimyasal yöntemler kullanarak araştırıldı. Bu yöntemler yardımıyla potansiyel-zaman, AC empedans ve akım-potansiyel eğrileri elde edildi (Şekil 4.57-4.65). Bu koşullarda ölçülen ve hesaplanan korozyon parametreleri Çizelge 4.12’de verilmiştir.



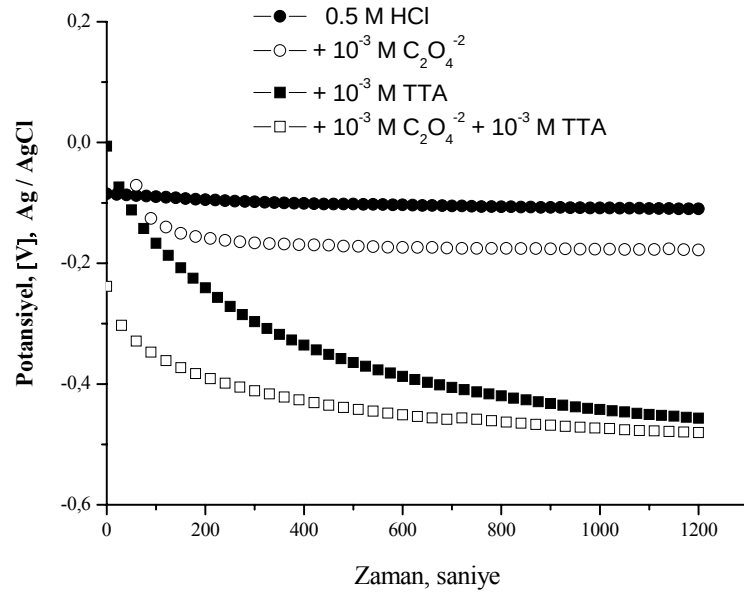
Şekil 4.57 Çinko için 0.5 M HCl (●), $10^{-3}\text{M C}_2\text{O}_4^{2-}$ (○), 10^{-3}M TTA (■) ve $10^{-3}\text{M C}_2\text{O}_4^{2-} + 10^{-3}\text{M TTA}$ (□) ortamlarda elde edilen potansiyel-zaman eğrileri



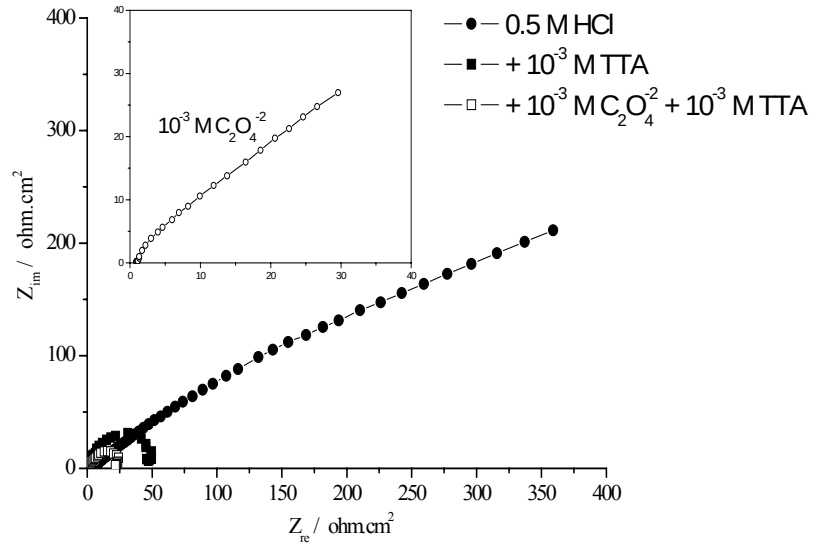
Şekil 4.58 Çinko için 0.5 M HCl (●), 10^{-3} M $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (○), 10^{-3} M TTA (■) ve 10^{-3} M $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 10^{-3}$ M TTA (□) ortamlarda elde edilen AC-empedans eğrileri



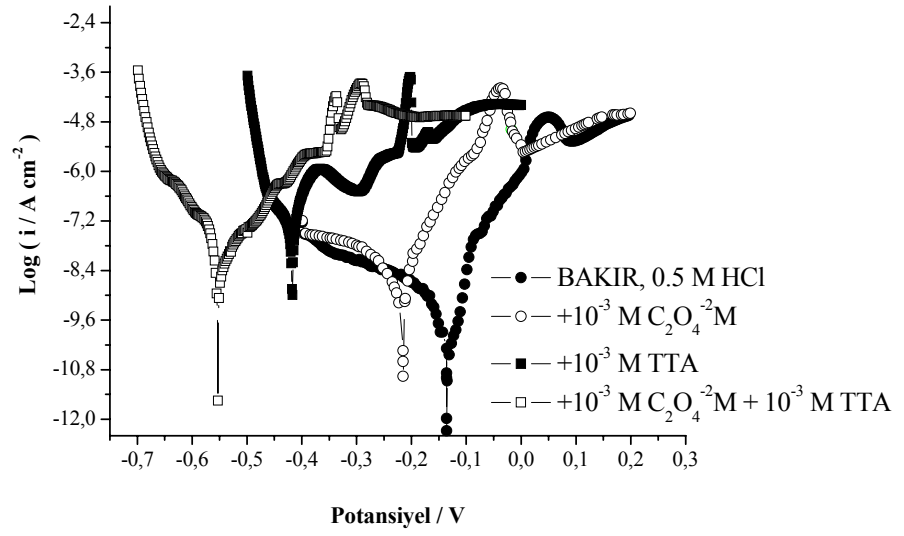
Şekil 4.59 Çinko için 0.5 M HCl (●), 10^{-3} M $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (○), 10^{-3} M TTA (■) ve 10^{-3} M $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 10^{-3}$ M TTA (□) ortamlarda elde edilen akım-potansiyel eğrileri



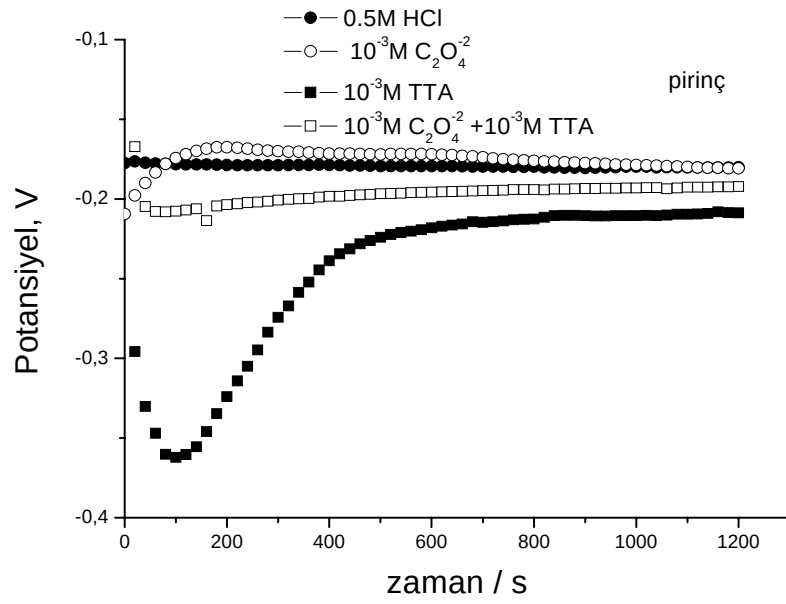
Şekil 4.60 Bakır için 0.5 M HCl (●), 10^{-3} M $C_2O_4^{2-}$ (○), 10^{-3} M TTA (■) ve 10^{-3} M $C_2O_4^{2-}$ + 10^{-3} M TTA (□) ortamlarda elde edilen potansiyel-zaman eğrileri



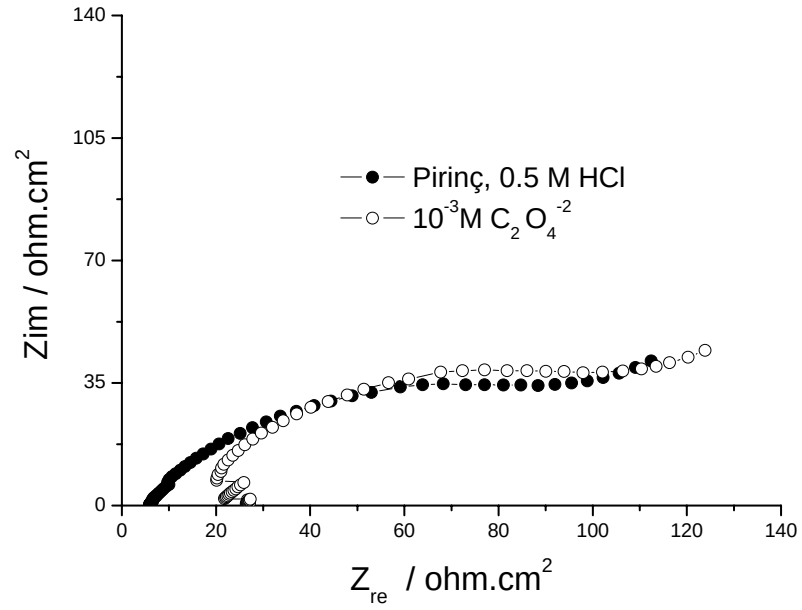
Şekil 4.61 Bakır için 0.5 M HCl (●), 10^{-3} M $C_2O_4^{2-}$ (○), 10^{-3} M TTA (■) ve 10^{-3} M $C_2O_4^{2-}$ + 10^{-3} M TTA (□) ortamlarda elde edilen AC-empedans eğrileri



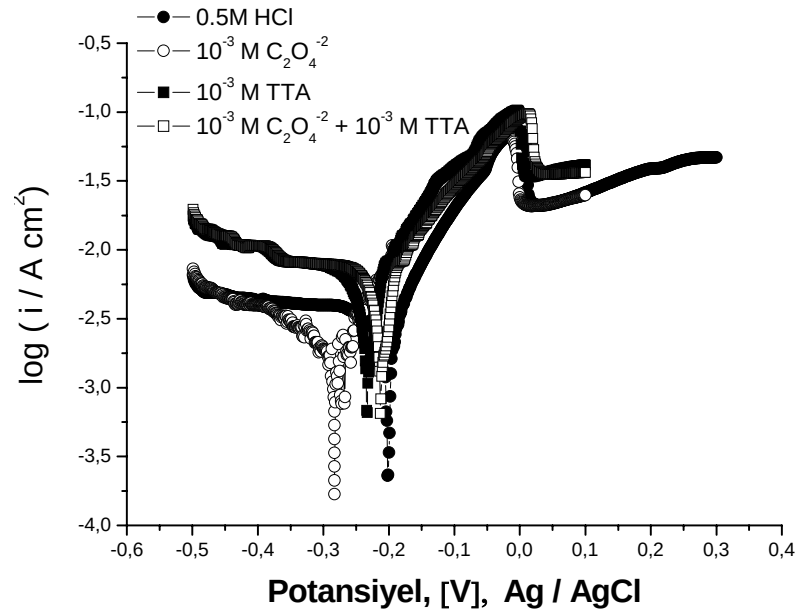
Şekil 4.62 Bakır için 0.5 M HCl (●), 10^{-3} M $C_2O_4^{2-}$ (○), 10^{-3} M TTA (■) ve 10^{-3} M $C_2O_4^{2-}$ + 10^{-3} M TTA (□) ortamlarda elde edilen akım-potansiyel eğrileri



Şekil 4.63 Pirinç için 0.5 M HCl (●), 10^{-3} M $C_2O_4^{2-}$ (○), 10^{-3} M TTA (■) ve 10^{-3} M $C_2O_4^{2-}$ + 10^{-3} M TTA (□) ortamlarda elde edilen potansiyel-zaman eğrileri



Şekil 4.64 Pirinç için 0.5 M HCl (●), 10^{-3} M $C_2O_4^{2-}$ (○), 10^{-3} M TTA (■) ve 10^{-3} M $C_2O_4^{2-}$ + 10^{-3} M TTA (□) ortamlarda elde edilen AC-empedans eğrileri



Şekil 4.65 Pirinç için 0.5 M HCl (●), 10^{-3} M $C_2O_4^{2-}$ (○), 10^{-3} M TTA (■) ve 10^{-3} M $C_2O_4^{2-}$ + 10^{-3} M TTA (□) ortamlarda elde edilen akım-potansiyel eğrileri

Çizelge 4.12 Çinko, bakır ve pirinç için oksalat ve TTA içeren asidik ortamdaki korozyon parametreleri

Ortam	E_{kor} (V)	$-\beta_k$ (mV)	β_a (mV)	i_{kor} ($\mu A\ cm^{-2}$)	$\bar{I}E$ (%)
Çinko					
0.5 M HCl	-1.012	232	137	180	
+10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ⁻²	-1.012	194	165	270	-
+10 ⁻³ M TTA	-0.482	25	162	50×10 ⁺⁵	-
+10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ⁻² +10 ⁻³ M TTA	-0.961	336	246	2.97×10 ⁺⁴	-
Bakır					
0.5M HCl	-0.156	337	60	18	
+10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ⁻²	-0.220	485	70	23	-
+10 ⁻³ M TTA	-0.474	456	340	180	-
+10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ⁻² +10 ⁻³ M TTA	-0.550	40	122	81	-
Pirinç					
0.5 M HCl	-0.237	381	77	110	
+10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ⁻²	-0.263	212	85	76	31
+10 ⁻³ M TTA	-0.248	507	66	2.42	98
+10 ⁻³ M C ₂ O ₄ ⁻² +10 ⁻³ M TTA	-0.237	462	71	2.42	97.8

Asidik (0.5 M HCl) ortamında çinko, bakır ve pirincin korozyonuna 10⁻³M derişimde oksalat ve TTA'nın etkisi araştırıldı. Ancak pirincin korozyonunu oksalat %30 oranında önlerken, TTA %98 gibi önemli bir oranda önleyebilmektedir. Sinerjik etki çinko ve bakırda görülmedi. Oksalat ve TTA'nın birlikte olduğu ortamda da sadece pirinçte inhibisyon görüldü. Pirinçteki bu etki yeterince oluşan bakır (I)'in TTA yı polimerleştirmesi nedeniyle olabilir. Çinko ve bakır için ise yüzeyi kapatıcı yapı söz konusu değildir. Bu durumun daha iyi anlaşılması için yüzey analizleri yapılarak, yüzey yapısı ve mekanizması açıklanması mümkün olabilir. Bu araştırma sonucunda çinko ve bakırda herhangi bir inhibisyon görülmedi. Bu ortamda pirinç için oksalatın sinerjik etkisi görülmedi.

4.5 Çinko, Bakır ve Pirincin Korozyonuna Benzimidazol ve Türevlerinin Etkisi

4.5.1 Nötr ortamda

Nötr ortamda çinko, bakır ve pirincin diğer ortamlardaki koşullarda potansiyel-zaman AC empedans ve akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.66- 4.71, bunların belirlenmiş olan korozyon parametreleri ise Çizelge 4.14’de verilmiştir. Benzimidazol türevleri, korozyon potansiyelini pozitif yöne kaydırduğunda anodik inhibitör olarak etkidiği söylenebilir(Çizelge 14). Bu maddelerin metal yüzeyindeki adsorpsiyonu azot atomları üzerinden gerçekleşir.

İnhibitör olarak kullanılan benzimidazol ve türevleri son zamanlarda bu konuda ilgi çeken maddelerdir. Literatürde benzimidazol ve türevlerinin genellikle çelik üzerine asidik ortamda inhibisyon gösterdiği ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmada kullanılan benzimidazol ve türevleri Doç. Dr. Sebla Dinçer yönetiminde yüksek lisans çalışması yapan Seda Özbay ve Gonca Gönülalan tarafından sentezlenmiştir. Benzimidazol ve türevlerinin nötr ortamda özellikle bakırın korozyonunu önemli ölçüde azalttığı görülmektedir.

Nitro grubu, heterosiklik halkanın özellikle 5-nitro grubu elektron çekiçi özelliğinden dolayı azot ile hidrojen arasındaki bağı zayıflatır ve proton kolay kopar ve asitlik artar. Sonuçta nitro çiftleşmemiş elektron içeren azot atomları üzerinden pozitif yüklü metal katyonları bağlanır ve benzimidazoller yüzeyde koruyucu bir tabaka oluşturur.

Diğer taraftan BİM molekülüne imidazol halkasının ikinci karbonuna metil grubu bağlandığında metil grubunun elektron salıcı özeliğinden dolayı benzimidazol halkasının elektron yoğunluğunu artırır ve proton kopması güçleşir. Böylelikle metal katyonları nitro benzimidazol molekülüne göre, üzerinde daha az elektron bulunduran azot atomlarına bağlanması zorlaşır. Böylece deneysel doğruluğu olan bu durum 5-nitrobenzimidazol molekülün 2-metil-1*H*-benzimidazol molekülüne göre daha etkin bir inhibitör olduğu anlaşılır.

Metal yüzeyi, asidik ortamda pozitif yüklü ve molekülün de bu ortamda pozitif yüklü olmasının sonucunda inhibisyon etkisinde düşüş gözlemlendi. Nötral ortamda inhibisyon metal yüzeyinde moleküllerin adsorpsiyonu ve özellikle koruyucu kompleks bir yapı oluşur. Bu durumda halkaya grupların girmesi inhibisyonu düşürmedi. Elektron çekici gruplar olarak nitro grubu benzimidazol halkasının elektron yoğunluğunu düşürdü. Bunun aksine metil grubu elektron vererek koordinat bağı yapabilen metallerle ligant oluşturabilir (Çizelge 4.13). Bu nedenle metil türevlerinin iyi inhibisyon etkisi göstermesi beklenir. Deney sonuçları, benzimidazol türevlerinin her metal üzerine farklı etkisinin olduğunu gösterdi. 5(6)-1*H*-nitrobenzimidazol bakır ve pirinç için iyi inhibisyon etkisine sahip olduğu halde çinkoda bu etki zayıftır. 2-CH₃-BİM çinko için etkin bir inhibitördür (Şekil 4.66-4.71 ve Çizelge 4.14). Bu ters etkiye sahip gruplar (NO₂- ve CH₃-) metal komplekslerin kararlılığına neden olur. Bakır kompleksleri σ bağları ve çinko kompleksleri ise π bağlarından oluşur. Bu durum, çinko komplekslerinde, BİM halkasındaki elektron yoğunluğunun artmasının nedenini gösterir. Çinko için 5-nitro-1*H*-benzimidazol kötü bir inhibitör, bakır için ise iyi bir inhibitördür. Bakır için 5-nitro-1*H*-benzimidazol iyibir inhibitör, çinko için ise kötü bir inhibitördür. Elektron salıcı gruplar çinkonun direncini artırır. Lin vd. (2008), araştırmasında elektron çekici gruplar çinko ve bakırın σ - ve π - bağı komplekslerinin direncini arttırmada etkili olduğunu ileri sürmüştür. Aslında verilen değerlere göre sonuç bölümüne eklenmelidir ki BİM ikinci bir nitro grubu katıldığında çinko için bazik ortamda inhibisyon etkisi artar. Elektron çekici bir grup BİM halkasındaki elektron yoğunluğunu güçlü bir şekilde azaltır ve metal yüzeyindeki adsorpsiyonu kolaylaştırır. Sonuç olarak 5,6-dinitrobenzimidazol bileşiği çinko, bakır ve pirinç için bazik ortamda 2-metil-1*H*-benzimidazol den daha iyi bir inhibitör etkisi gösterir. Diğer yandan, 5,6-dinitrobenzimidazolün inhibisyon etkisi, sterik etkiden dolayı 5-nitro-1*H*-benzimidazol den önemli ölçüde farklı değildir.

Kuznetsov vd. (2008), Popova (2004), Subramanian vd. (2002), ve Wahyuningrum vd. (2008), araştırmalarına göre pek çok organik moleküller, çeşitli ortamlarda çeşitli metal ve alaşımlar için inhibitör olarak kullanılabilir. Bu moleküller genellikle inorganik maddelerden daha faydalı olabilirler hatta yeni organik maddelerin geliştirilmesinde daima ihtiyaç vardır.

Spasov vd. (1999), Weber vd. (2007), Rastogi (A review) (1983) ve Khaled vd. (2003) araştırmalarına göre benzimidazollerin bazıları paramaseticul ya da biyolojik aktivitelere sahiptir. Bazıları da antialerjiktir. İnhibitör etkileri de genellikle bu moleküllerin yapısına bağlıdır. Heteroatomlar  zerine bulunan serbest elektron çiftlerin varlığında aromatik halka pi elektronları ve bazı substituent gruplar inhibitör etkinliğini etkileyebilir.

Heterosiklik bileşik içeren moleküller yapılarında azot, sülfür ya da oksijen atomları içeren bileşiklerdir. Korozyona karşı metalleri koruyabilmektedir. Subramanian vd. (2002), benzimidazol ve türevleri de bu tür bileşiklerden olup, çinko ve bakır için etkili inhibit rlerdendir. Hatta bu benzimidazoller pirinç için sulu   z ltlerde dezincifikasyon olarak bilinen genel seçici korozyon inhibitörü olarak bilinir. B M ve türevlerinin fiziksel ve analitik verileri  izelge 4.13’de verilmiştir.

Çizelge 4.13 Benzimidazol ve türevlerinin fiziksel ve analitiksel verileri

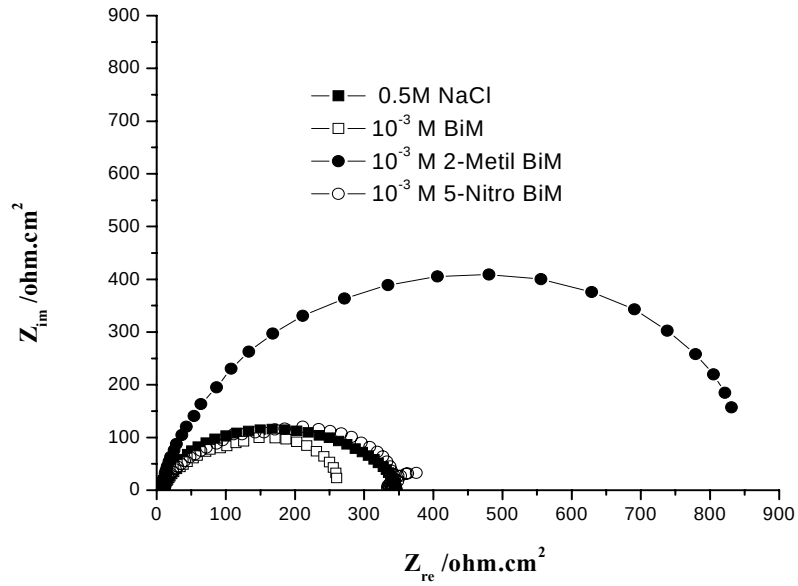
Molekül	Formül	Molekül kütlesi (g/mol)	Erime noktası (�C)	��z�c�
B�M	C ₇ H ₆ N ₂	118.40	171-173	Etanol-su
5-NO ₂ B�M	C ₇ H ₅ N ₃ O ₂	163.14	205-207	Etanol-su
2-CH ₃ B�M	C ₈ H ₈ N ₂	132.17	175-177	Etanol-su
5,6- di NO ₂ B�M	C ₇ H ₄ N ₄ O ₄	208.13	232-233	Etanol-su

Genel kanı organik inhibitörlerin adsorpsiyonudur. Khaled vd. (2003) ve Antonijevic vd. (2008) yaptıkları çalışmalara göre inhibitör mekanizmasının ilk adımı da metal/yüzey arayüzeyindeki adsorpsiyon özelliklerine bağlıdır. Bu moleküllerin adsorpsiyonu fiziksel ya da kimyasal olarak tanımlanabilir. Fiziksel adsorpsiyon iyonik yük ile dipolar adsorplanan örnekler üzerinde ve metal/yüzey arayüzeyinde elektrik yükü içerir. Kimyasal adsorpsiyon yük paylaşımı üzerinde ya da yük transfer inhibitör moleküllerin metal yüzeyine koordineli bir bağla yani kimyasal bağlanması içerir.

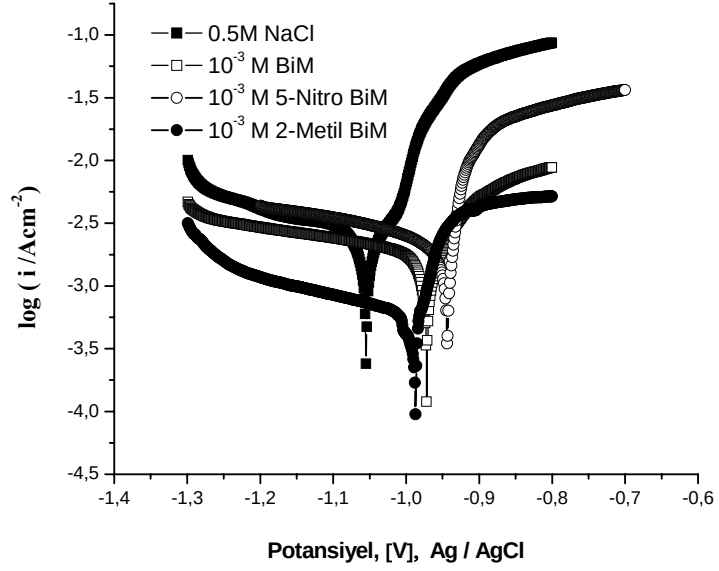
Tao vd. (2010) ve Hong vd. (2001) göre piridin tipi azot atomların B M molekülü üzerinde bulunan imidazol halkasındaki azot atomların sp² (hibrit orbitalleriyle)

elektron çifti aromatik halkanın elektron yoğunluğunu arttırarak metal yüzeyine gitmesini sağlar(elektron yoğunluğu metal yüzeyine kaymaktadır).

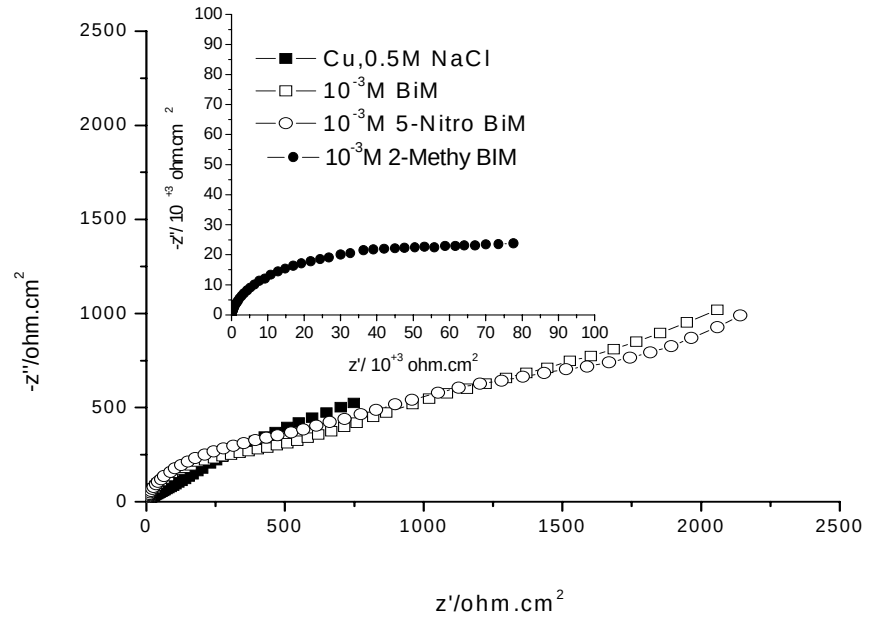
Tandon vd. (2004), Bougrin vd. (2001), Van vliet vd. (2005) ve Sun vd. (2006), çalışmalarında benzimidazolün inhibitör olarak koruma özelliği aynı zamanda heterosiklik halka üzerindeki substrata da bağlıdır. Bunun anlamı ki inhibisyon etkisi substitüentlerin indüktif (I), mezomerik (M) ve sterik engellerin yardımıyla belirlenebilir. Metil gibi elektron salıcı gruplar +I ve +M etkiye sahiptir. Benzimidazol halkasındaki negatif yük yoğunluğunu arttırmaktadır. Elektron çekici gruplar ($-\text{NO}_2$) hem -I hem -M etkiye sahiptir. Merkez reaksiyonun + yükünü (pozitif yükünü) arttırır. Benzimidazol formik asit ile orto-fenilendiaminin kondenzasyonu ile sentezlenmiştir. Karbonik asit ile de BİM bileşikleri elde edilebilir.



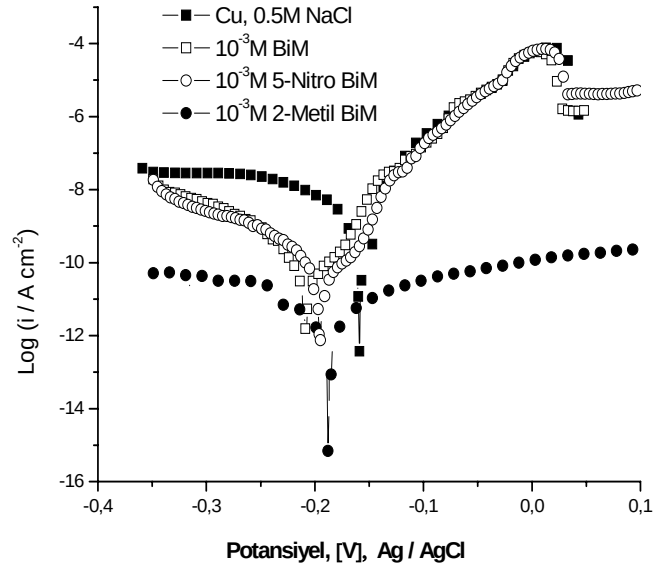
Şekil 4.66 Çinkonun BİM, 5-Nitro BİM ve 2-Metil BİM içeren 0.5M NaCl çözeltisindeki (■:0.5M NaCl, □: 10^{-3} M BİM, ○: 10^{-3} M 5-Nitro BİM, ●: 10^{-3} M 2- Metil BİM) AC-empedans eğrileri



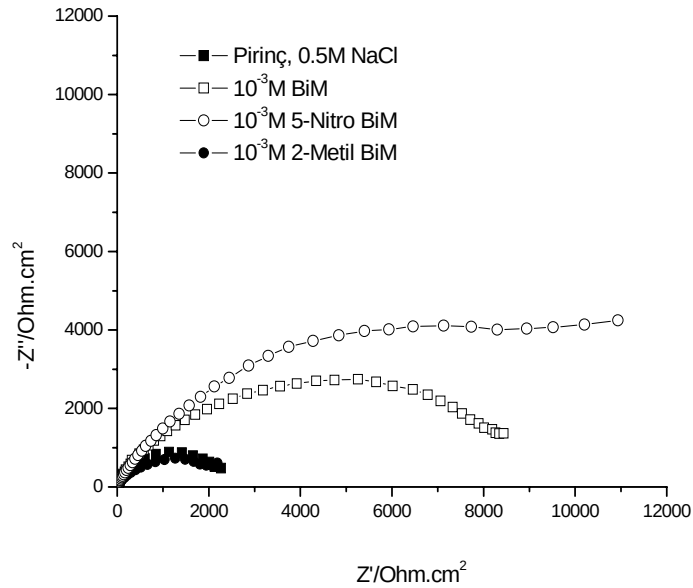
Şekil 4.67 Çinkonun BİM, 5-Nitro BİM ve 2-Metil BİM içeren 0.5M NaCl çözeltisindeki (■:0.5M NaCl, □: 10^{-3} M BİM, ○: 10^{-3} M 5-Nitro BİM, ●: 10^{-3} M 2-Metil BİM) potansiyel-zaman eğrileri



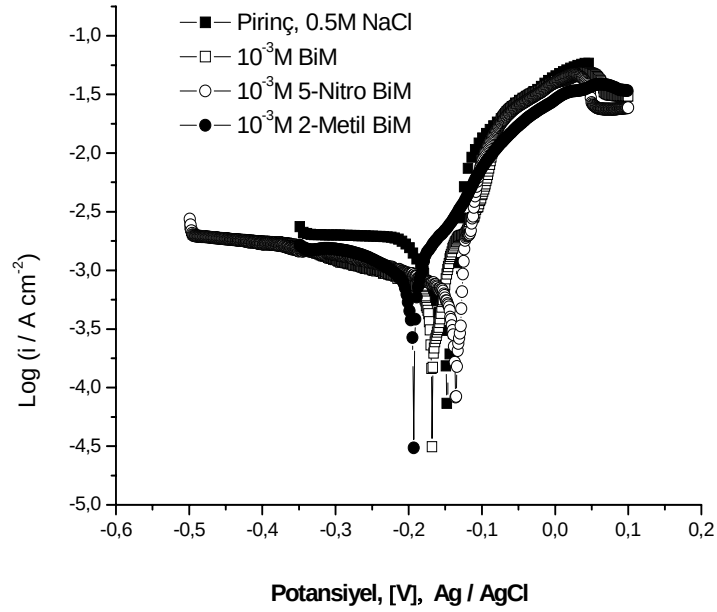
Şekil 4.68 Bakırın BİM, 5-Nitro BİM ve 2-Metil BİM içeren 0.5M NaCl çözeltisindeki (■:0.5M NaCl, □: 10^{-3} M BİM, ●: 10^{-3} M 2-Metil BİM, ○: 10^{-3} M 5-Nitro BİM) AC-empedans eğrileri



Şekil 4.69 Bakırın BİM, 5-Nitro BİM ve 2-Metil BİM içeren 0.5M NaCl çözeltisindeki (■:0.5M NaCl, □: 10^{-3} M BİM, ●: 10^{-3} M 2-Metil BİM, ○: 10^{-3} M 5-Nitro BİM) ortamlardaki potansiyel-zaman eğrileri



Şekil 4.70 Pirincin BİM, 5-Nitro BİM ve 2-Metil BİM içeren 0.5M NaCl çözeltisindeki AC-empedans eğrileri (■:0.5M NaCl, □: 10^{-3} M BİM, ●: 10^{-3} M 2-Metil BİM, ○: 10^{-3} M 5-Nitro BİM)



Şekil 4.71 Pirincin BİM, 5-Nitro BİM ve 2-Metil BİM içeren 0.5M NaCl çözeltisindeki Tafel eğrileri (■:0.5M NaCl, □: 10⁻³M BİM, ●:10⁻³M 2-Metil BİM, ○:10⁻³M 5-Nitro BİM)

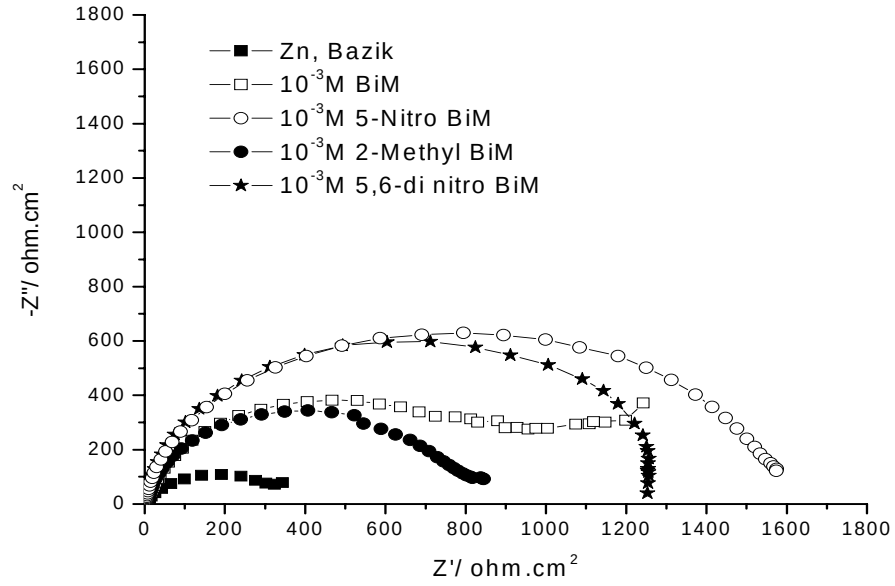
Çizelge 4.14 Çinko, bakır ve pirinçin çözeltisinde 10-3M derişimlerde BİM, 5-Nitro BİM ve 2-Metil BİM içeren 0.5M NaCl ortamın korozyon parametreleri

0.5 M NaCl	E_{kor} (V)	$-\beta_k$ (mV)	β_a (mV)	i_{kor} ($\mu A cm^{-2}$)	% IE	C ($\mu F cm^{-2}$)
Çinko	-1.066	47	306	46.5	-	9.0
BİM	-0.971	52	427	54.6	-	15.7
5-NO ₂ BİM	-0.938	138	534	118	-	17
2-CH ₃ BİM	-0.992	18	269	19.7	57	19
Bakır	-0.159	446	63	7.6	-	94.5
BİM	-0.208	133	51	1.4	82	25.3
5-NO ₂ BİM	-0.195	131	50	1.2	84	22.6
2-CH ₃ BİM	-0.188	307	231	0.4	95	1.9
Pirinç	-0.184	1502	130	4.5	-	6.9
BİM	-0.166	230	75	2.6	42	5.5
5-NO ₂ BİM	-0.128	260	341	4.7	-	193
2-CH ₃ BİM	-0.206	310	77	6.6	-	28.6

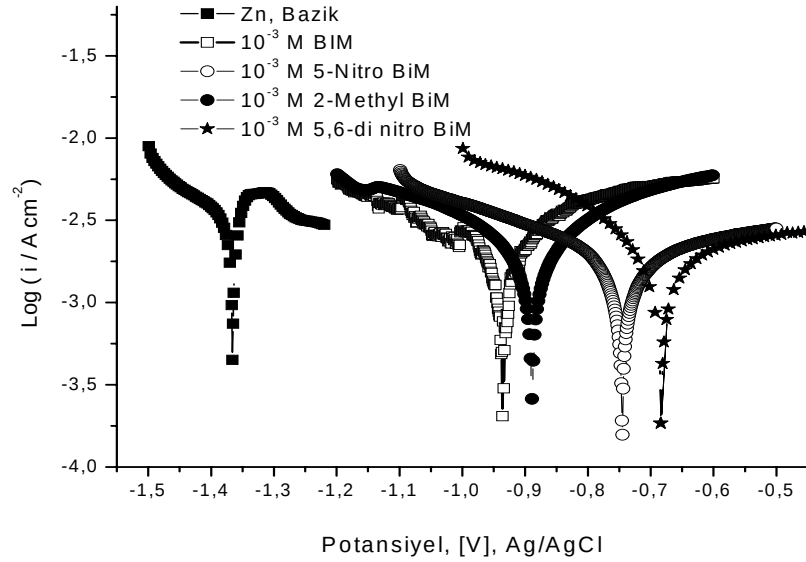
4.5.2 Bazik ortamda

Bakır metalin bazik ortamda korozyonunu önlemek amacıyla ortama ilave edilen benzimidazol ve benzimidazol türevlerinin 0.4M NaCl + 0.1M NaOH ortamında potansiyel-zaman, AC empedans ve akım-potansiyel eğriler Şekil 4.72-4.77’de bu eğrilerden belirlenmiş olan korozyon karakteristikler ise Çizelge 4.15’te verilmiştir. Bu ortamın seçilmesinin nedeni iyon derişimlerinin asidik ve nötr ortamda da olduğu gibi 1M olmasını sağlamaktır. Benzimidazol tek başına 5-nitro benzimidazol ve 2-metil benzimidazol maddelerinden daha fazla bir koruma sağlamaktadır. 5-nitro benzimidazol ve 2-metil benzimidazol maddeleri bakır korozyonunu yaklaşık aynı ölçüde koruma sağlamıştır. Her üç metalde de olay yük transfer olarak yürümektedir. Çinko da Zn^{+2} oluşum piki, bakır ve pirinçte ise duruma bağlı olarak Cu^{+2} veya Cu^{+1} ve Cu^{+2} akım pikleri gözlenmektedir.

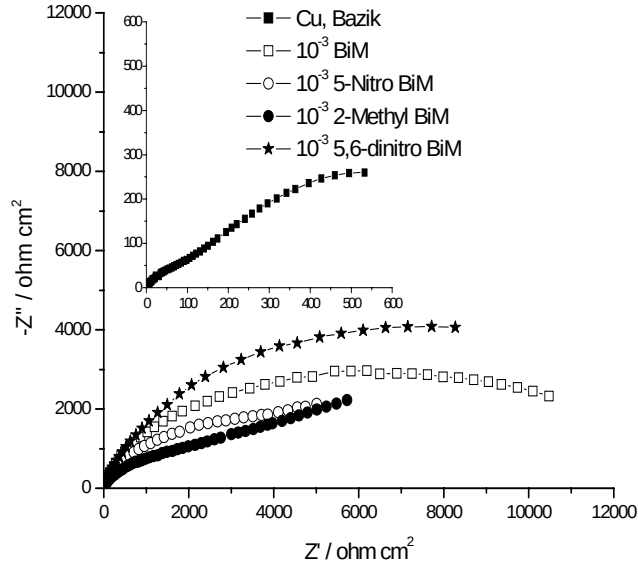
Bazik ortamda princi korozyonunu benzimidazol çok iyi bir koruma sağlarken benzimidazol türevleri olan 5-nitro benzimidazol bu korumayı düşürmektedir. Bunun nedeni ise nitro grubun elektron çekici özelliğinden dolayı benzen halkasında yük yoğunluğunu azaltmakta olup, benzimidazole göre inhibisyon düşmektedir. Ayrıca, 2-metil benzimidazol de yeralan metil yangrubu elektron salıcı grup özelliğinden dolayı kendisine yakın olan azot atomların üzerindeki yük yoğunluğunu daha da arttırdığından princi inhibisyonunu 5-nitro benzimidazol e göre birazdaha düşmüştür.



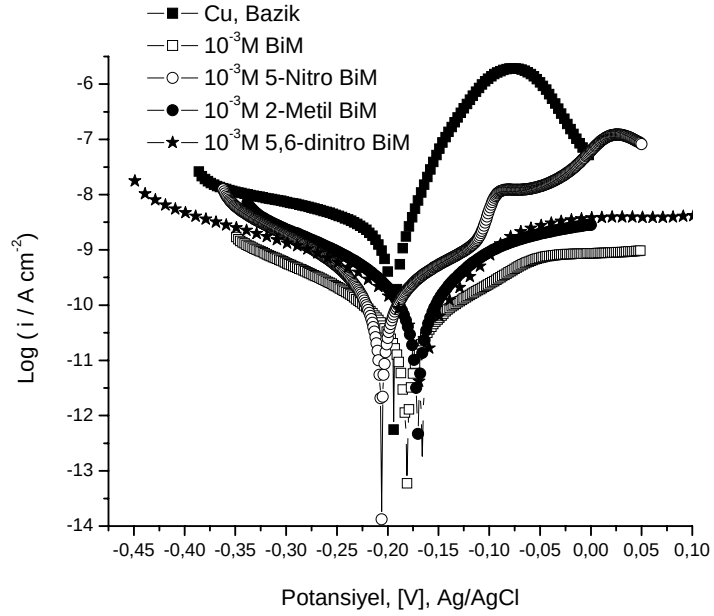
Şekil 4.72 Çinkonun BİM, 5-Nitro BİM, 2-Metil BİM ve 5,6-di nitro BİM içeren bazik (0.4M NaCl+0.1M NaOH) ortamdaki AC-empedans eğrileri (■:0, □: 10⁻³ M BİM, ○: 10⁻³ M 5-Nitro BİM ●:10⁻³ M 2-Metil BİM, ★: 10⁻³ M, 5,6-dinitro BİM)



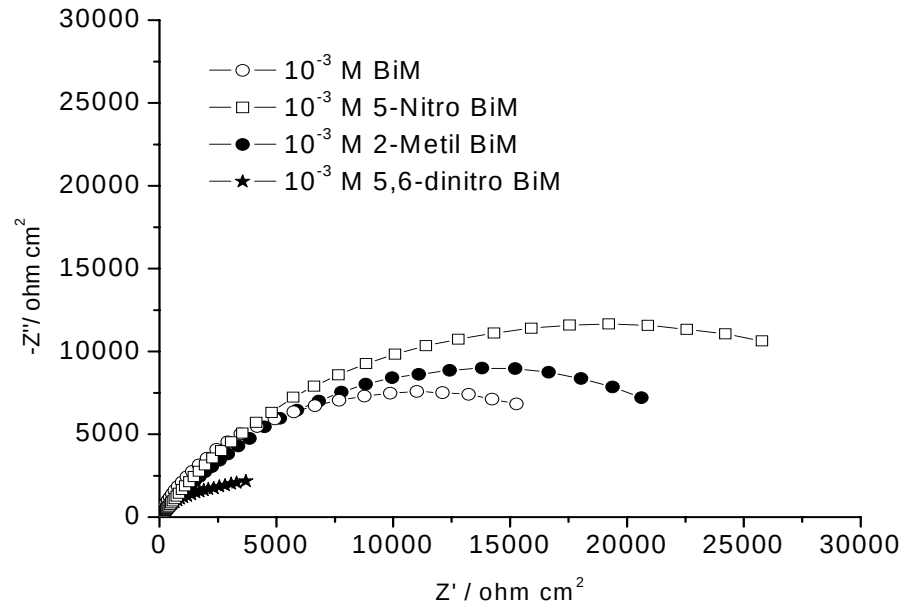
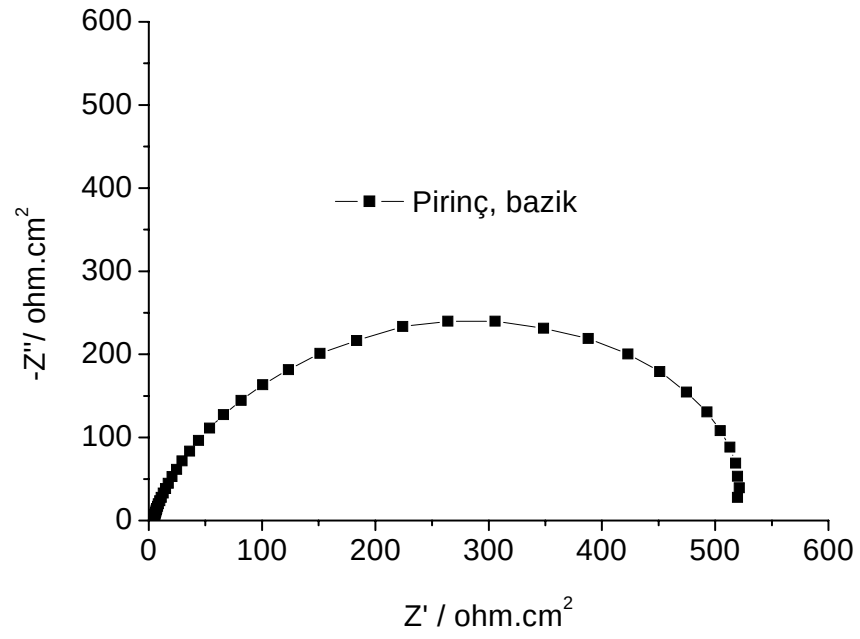
Şekil 4.73 Çinkonun BİM, 5-Nitro BİM, 2-Metil BİM ve 5,6-diNitro BİM içeren bazik (0.4M NaCl+0.1M NaOH) ortamdaki akım-potansiyel eğrileri (■: 0, □: 10⁻³ M BİM, ○: 10⁻³ M 5-Nitro BİM ●: 10⁻³ M 2-Metil BİM, ★: 10⁻³ M, 5,6-diNitro BİM)



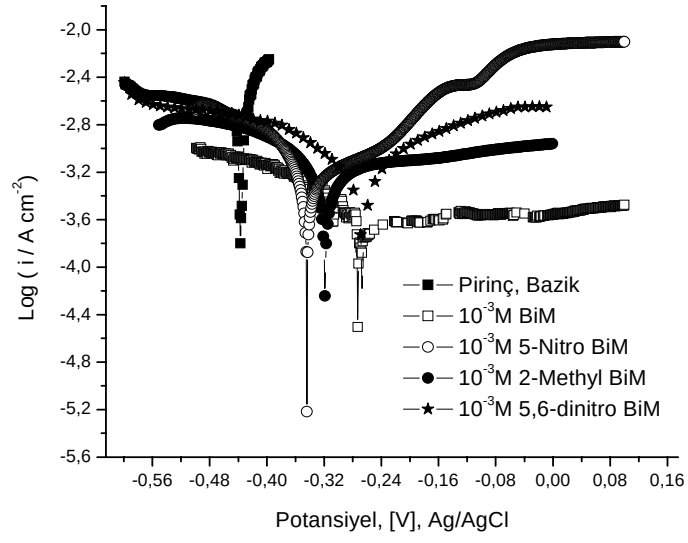
Şekil 4.74 Bakırın BİM, 5-Nitro BİM, 2-Metil BİM ve 5,6-diNitro BİM içeren bazik (0.4M NaCl+0.1M NaOH) ortamdaki AC-empedans eğrileri (■:0, □: 10^{-3} M BİM, ○: 10^{-3} M 5-Nitro BİM ●: 10^{-3} M 2-Metil BİM, *: 10^{-3} M, 5,6-diNitro BİM)



Şekil 4.75 Bakırın BİM, 5-Nitro BİM, 2-Metil BİM ve 5,6-diNitro BİM içeren bazik (0.4M NaCl+0.1M NaOH) ortamdaki akım-potansiyel eğrileri (■: 0, □: 10^{-3} M BİM, ○: 10^{-3} M 5-Nitro BİM ●: 10^{-3} M 2-Metil BİM, *: 10^{-3} M, 5,6-diNitro BİM)



Şekil 4.76 Pirincin BiM, 5-Nitro BiM, 2-Metil BiM ve 5,6-diNitro BiM içeren bazik (0.4M NaCl+0.1M NaOH) ortamdaki AC-empedans eğrileri (■:0, □: 10^{-3} M BiM, ○: 10^{-3} M 5-Nitro BiM ●: 10^{-3} M 2-Metil BiM, ★: 10^{-3} M, 5,6-diNitro BiM)



Şekil 4.77 Pirincin BİM, 5-Nitro BİM, 2-Metil BİM ve 5,6-diNitro BİM içeren bazik (0.4M NaCl+0.1M NaOH) ortamdaki akım-potansiyel eğrileri (■:0, □: 10^{-3} M BİM, ○: 10^{-3} M 5-Nitro BİM ●: 10^{-3} M 2-Metil BİM, *: 10^{-3} M, 5,6-diNitro BİM)

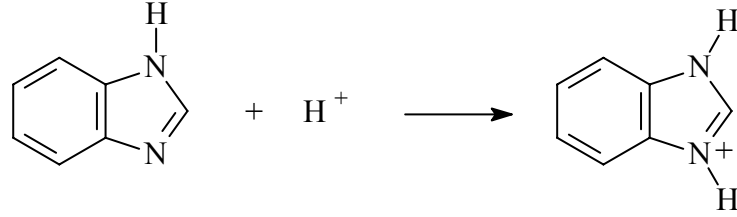
Çizelge 4.15 Çinko, bakır ve pirincin benzimidazol ve türevlerini içeren bazik (0.4M NaCl+0.1M NaOH, pH=13) ortamdaki korozyon parametreleri

İnhbitör derişmi (10⁻³ M)						
Bazik Ortam	E_{kor} (V)	$-\beta_k$ (mV)	β_a (mV)	i_{kor} ($\mu A cm^{-2}$)	$\dot{I}E$ (%)	C ($\mu F cm^{-2}$)
Çinko	-1.368	191	120	174	-	3940
BİM	-0.936	196	265	36.5	79	18.7
5-NO ₂ BİM	-0.745	320	393	34.0	81	11.8
2-CH ₃ BİM	-0.889	250	221	35.0	80	12.3
5,6-Dinitro BİM	-0.690	243	323	24.0	86	1.2
Bakır	-0.194	324	286	41	-	1880
BİM	-0.180	206	312	1.5	96	8.3
5-NO ₂ BİM	-0.206	158	127	2.0	95	24
2-CH ₃ BİM	-0.170	185	255	3.0	93	20.2
5,6-Dinitro BİM	-0.160	201	195	2.5	94	26.
Pirinç	-0.437	483	136	118	-	211
BİM	-0.273	206	335	3.0	97	5.3
5-NO ₂ BİM	-0.344	238	113	4.5	96	33.4
2-CH ₃ BİM	-0.319	262	892	9.0	92	34.3
5,6-Dinitro BİM	-0.274	253	208	6.5	94	31.4

4.5.3 Asidik ortamda

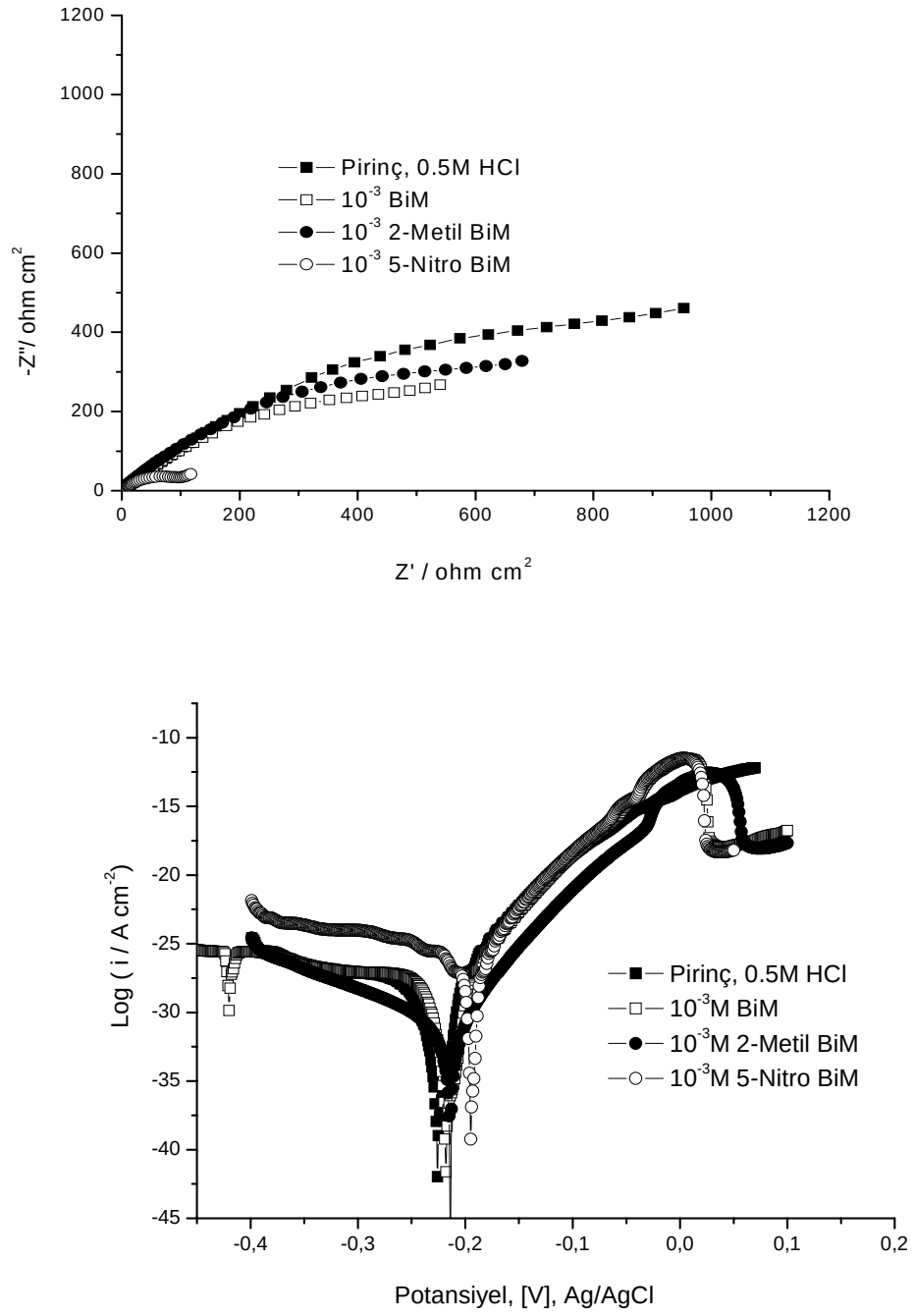
Asidik ortamda, metal çözünerek metal iyonları çözeltiye geçer. Böylece metal yüzeyi pozitif yüklenir. Asidik ortamda protonlanan BİM, 2-metil BİM ve 5-nitro BİM molekülleri de pozitif yüklü olup, bu moleküller metal yüzeyinde koruyucu etki gösteremedi. AC-empedans eğrilerinden anlaşıldığı gibi bakır ve pirincin çözünmesi difüzyon kontrollü olduğu anlaşılmaktadır. Asidik ortamında bakır ve pirinç benzer elektrokimyasal davranış gösterdi. AC-empedans ve akım-potansiyel eğrilerinden hesaplanan elektrokimyasal veriler sonucunda bu eğrilerin bir birine uyumlu sonuçlar verdiği belirlendi.

Bakır ve pirincin asidik (0.5M HCl) ortamda BİM, 2-Metil BİM ve 5-Nitro BİM inhibitör etkisi göstermedi. Benzimidazol halkasındaki NH grubunda moleküle bazik karakter sağlayan piridin tipi azot atomları asidik ortamda protonlanır ve katyonlar haline gelerek denge halinde bulunur.

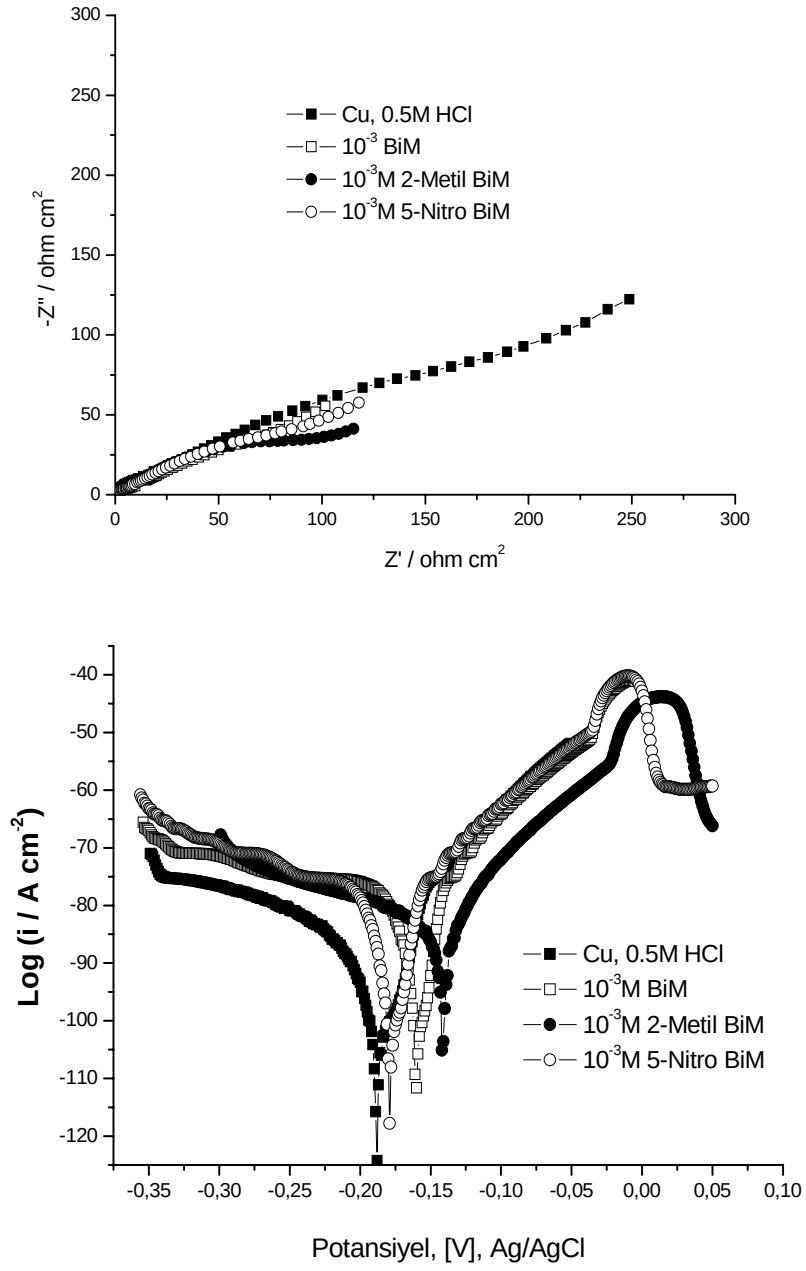


Şekil 4.78 Piridin tipi azot atomun BİM molekülüne bazik karakter sağlayan asidik ortamda protonlanan katyonlar ile denge hali

BİM ve türevlerinin asidik ortamda bakır ve pirinç ile elde edilen empedans ve akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.79-4-4.80’de hesaplanan veriler ise Çizelge 4.16 ve 4.17’de verilmiştir. Çinko ile asidik ortamda deney yapmak mümkün olmadı. Çünkü korozyon çok çok hızlı olduğu belirlendi.



Şekil 4.79 Pirincin BiM, 5-Nitro BiM, 2-Metil BiM içeren asidik (0.5 M HCl) ortamdaki AC empedans ve akım-potansiyel eğrileri (■:0, □: 10^{-3} M BiM, ○: 10^{-3} M 5-Nitro BiM ●: 10^{-3} M 2-Metil BiM)



Şekil 4.80 Bakırın BİM, 5-Nitro BİM, 2-Metil BİM içeren asidik (0.5 M HCl) ortamdaki AC empedans ve akım-potansiyel eğrileri (■:0, □: 10^{-3} M BİM, ○: 10^{-3} M 5-Nitro BİM ●: 10^{-3} M 2-Metil BİM)

Çizelge 4.16 Pirincin 10^{-3} M derişimlerde BİM, 5-Nitro BİM ve 2-Metil BİM içeren 0.5M HCl çözeltisindeki korozyon parametreleri

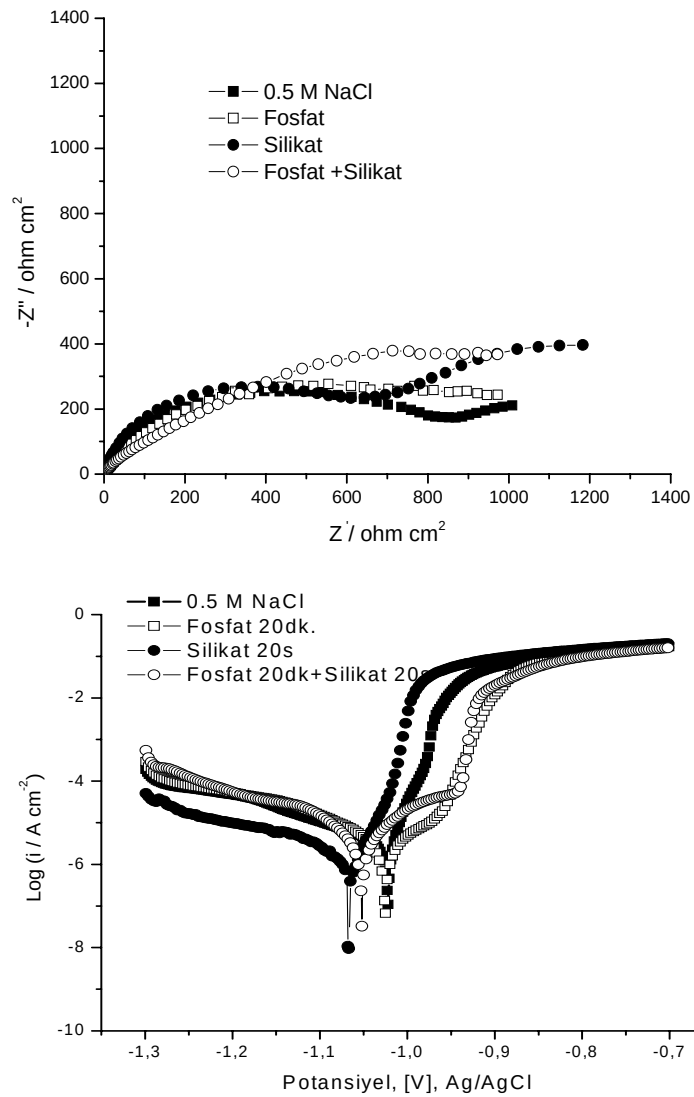
Ortam	E_{kor} (V)	$-\beta_k$ (mV)	β_a (mV)	i_{kor} ($\mu A\ cm^{-2}$)	$\dot{I}E$ (%)
0.5 M HCl	-0.226	303	72	4.08	-
+ 10^{-3} M BİM	-0.218	392	67	4.92	-
+ 10^{-3} M 5-NO ₂ BİM	-0.195	518	71	58.59	-
+ 10^{-3} M 2-CH ₃ BİM	-0.214	175	66	5.44	-

Çizelge 4.17 Bakırın 10^{-3} M derişimlerde BİM, 5-Nitro BİM ve 2-Metil BİM içeren 0.5M HCl çözeltisindeki korozyon parametreleri

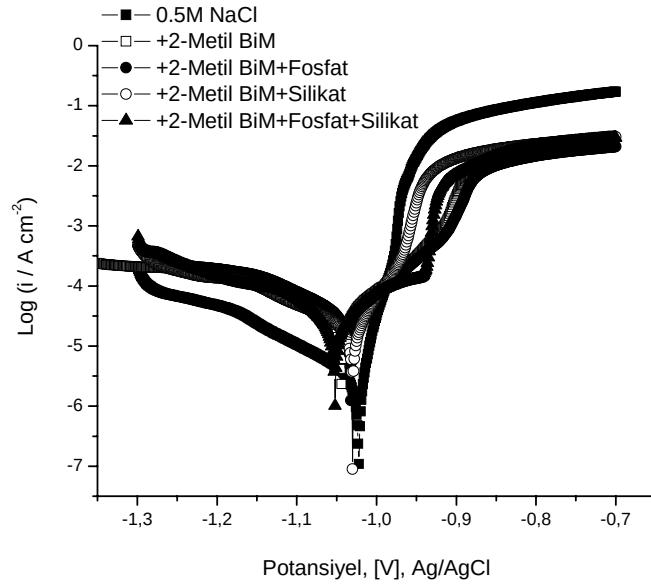
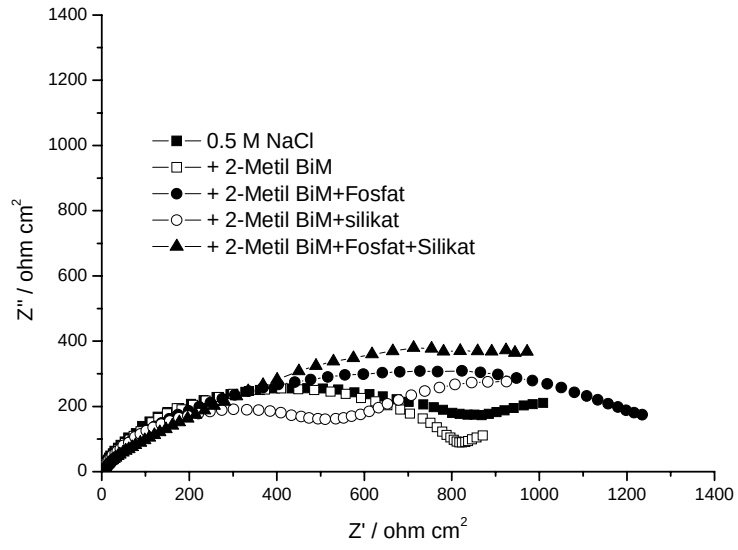
Ortam	E_{kor} (V)	$-\beta_k$ (mV)	β_a (mV)	i_{kor} ($\mu A\ cm^{-2}$)	$\dot{I}E$ (%)
0.5M HCl	-0.184	337	54	4.35	-
+ 10^{-3} M BİM	-0.167	183	55	11.7	-
+ 10^{-3} M 5-N BİM	-0.179	161	60	10.5	-
+ 10^{-3} M 2-M BİM	-0.142	152	52	25.05	-

4.6 Fosfat ve Silikat Kaplanmış Saf Çinkonun Korozyonuna 0.5M NaCl Ortamda BİM ve Türevlerinin Etkisi

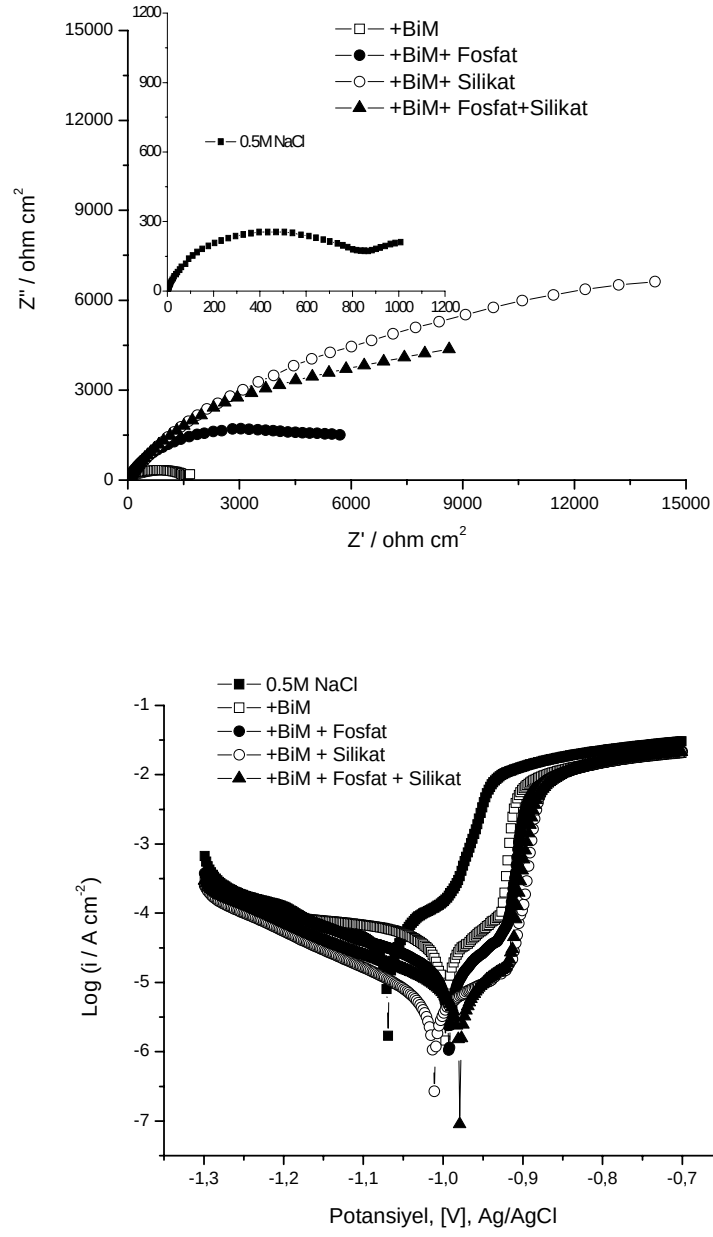
Saf çinkonun korozyonuna BİM ve türevlerinin etkisine metal yüzeyine ön işleme fosfat ve silikat kaplandıktan sonraki etkisi AC empedans ve akım-potansiyel eğrileri elde edilerek araştırıldı(Şekil 4.81-4.84). Korozyon karakteristikleri ise Çizelge 4.18’de verilmiştir. Bu çalışmada kaplanacak maddelerin çözeltilerindeki belirleme süresinin etkiside araştırıldı.



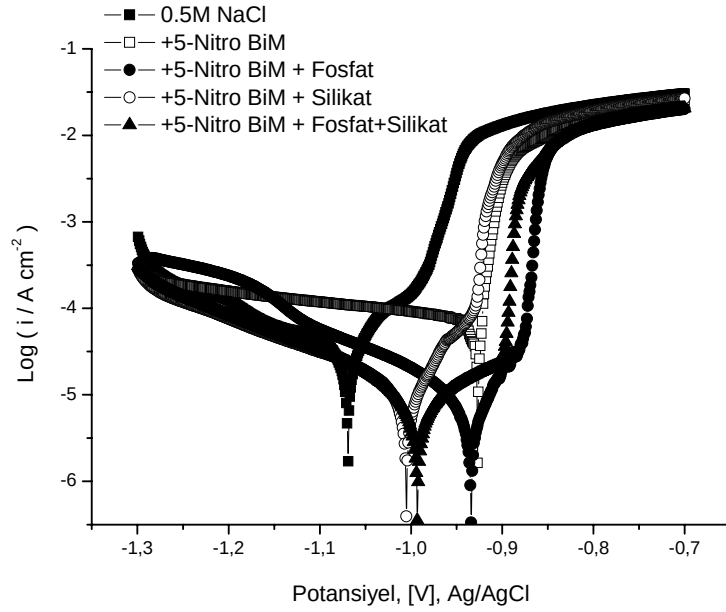
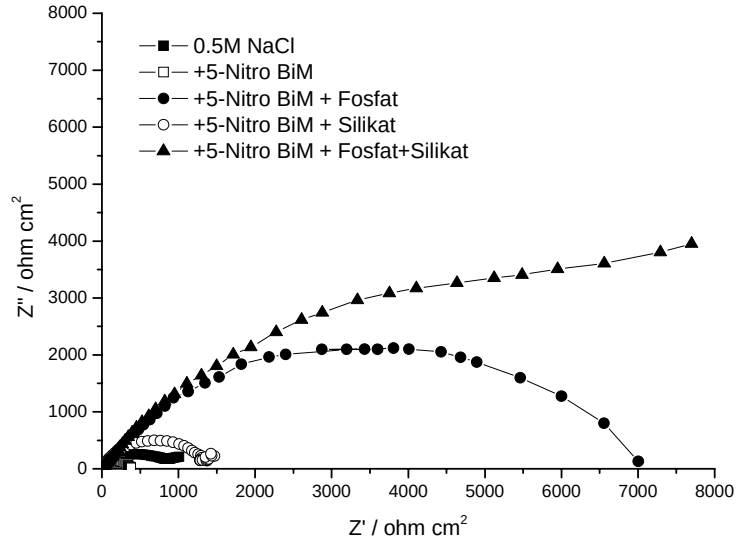
Şekil 4.81 Fosfat ve silikat kaplanmış çinkonun 0.5M NaCl çözeltisindeki AC-empedans ve potansiyel-zaman eğrileri (■: kaplamasız, □: Fosfat (20dk), ●: Silikat (20s), ○: Fosfat (20dk) + Silikat (20s))



Şekil 4.82 Fosfat ve silikat kaplanmış çinkonun 0.5M NaCl + 10^{-3} M 2-CH₃ BiM çözeltisindeki AC-empedans ve potansiyel-zaman eğrileri [$\square$: kaplamasız, $\bullet$: Fosfat (20dak), $\circ$: Silikat (20s), $\blacktriangle$: Fosfat (20dak) + Silikat (20s)]



Şekil 4.83 Fosfat ve silikat kaplanmış çinkonun 0.5M NaCl + 10^{-3} M BiM çözeltisindeki AC-empedans ve potansiyel-zaman eğrileri [$\square$:kaplamasız, $\bullet$: Fosfat (20dak), $\circ$: Silikat (20s), $\blacktriangle$: Fosfat (20dak) + Silikat (20s)]



Şekil 4.84 Fosfat ve silikat kaplanmış çinkonun 0.5M NaCl + 10^{-3} M 5-Nitro BİM çözeltisindeki AC-empedans ve potansiyel-zaman eğrileri [$\square$: kaplamasız, $\bullet$: Fosfat (20dak), $\circ$: Silikat (20s), $\blacktriangle$: Fosfat (20dak) + Silikat (20s)]

Çizelge 4.18 Fosfat ve silikat kaplanmış çinkonun 10^{-3} M derişimde BİM, 5-Nitro BİM ve 2-Metil BİM içeren 0.5M NaCl çözeltisindeki korozyon parametreleri

								%İ.E		
(%99.999) Çinko(2mm)	E_{kor} (V)	$-\beta_k$ (mV)	β_a (mV)	i_{kor} ($\mu A cm^{-2}$)	R_p (ohm.cm ²)	Stern- Geary	$C_{dl} \times 10^{-10}$ (mF/cm ²)	i_{kor}	R_p	Stern Geary
0.5 M NaCl								-	-	-
Fosfat20dk (pH 5.7)	-1.032	183.6	36.0	2.01	6447	2.03	2.55	85	48	83
Silikat20sn	-1.032	192.8	62.4	3.03	6276	3.26	2.62	78	47	73
Fos20dk+Si20sn	-1.117	170	48	4.70	5060	3.20	3.25	65	35	40
+10⁻³ M 2-CH₃ BİM	-1.004	232	38	3.90	3760	3.80	4.38	71	12	68
Fosfat20dk	-1.042	232.4	38.5	3.92	3758	3.82	4.40	71	12	68
Silikat20sn	-1.034	207	50	4.1	5850	3.0	4.28	70	43	75
Fos20dk+Si20sn	-1.060	196	48.5	2.81	4110	4.1	4.01	45	19	65
+10⁻³ M BİM	-1.055	338	30.4	3.44	8875	3.5	3.2	74	62	71
Fosfat20dk	-0.990	173	25	0.76	12200	0.77	1.35	94	73	94
Silikat20sn	-1.005	132	20	0.14	55500	0.13	2.96	98	94	98
Fos20dk+Si20sn	-0.950	130	36	0.44	25436	0.48	6.47	96	86	96
+10⁻³ M 5-NO₂ BİM	-0.940	654	167	361	175	330	94.1	--	--	--
Fosfat20dk	-0.914	200	140	13.65	700	51	23.5	--	--	--
Silikat20sn	-0.971	284	107	4.86	6970	4.84	2.36	64	53	60
Fos20dk+Si20sn	-0.990	151	19	0.265	27700	0.264	0.56	98	88	98

Yüzey ön işlemiyle fosfat, silikat ve fosfat+silikat ile kaplanınca, elektrot potansiyeli negatif yöne kaydıkça inhibisyon azalmaktadır. Bu da kapaticılığın az olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon N atomu üzerinde olmakta olup, adsorpsiyonun artması ile elektrot potansiyeli az da olsa pozitif yöne kaymaktadır. Bu da bunların anodik inhibitör olarak etkidiklerini ifade etmektedir. Fonksiyonel grupların N atomu üzerindeki yüke etkisi oranında inhibitör etkinlikleri de değişmektedir. İnhibitör etkinliğinin artmasıyla çift tabaka kapasitesi azalmaktadır. Ancak 5,6-dinitro BİM nötür ortamda çözünmediğinden, fosfat ve silikatın etkisi araştırılamadı.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

a) Çinkonun 1M NaCl çözeltisindeki korozyonuna BTA ve TTA'nın etkisi

- İnhibitör etkinliği BTA ve TTA derişimine bağıdır.
- Çinkonun potansiyeli azaldıkça inhibisyon artmaktadır.
- Korozyon hızı düştükçe direnç artmaktadır.
- 1×10^{-3} M BTA ve 5×10^{-4} M TTA derişimlerde inhibisyon yaklaşık aynıdır.
- İnhibitör etkinliği TTA>BTA şeklindedir.
- Empedans diyagramları yüksek derişimde yarım daire şeklindedir.
- Çinkonun metal/çözelti ara yüzeyindeki reaksiyonun düşük inhibitör derişimine yük transfer, yüksek inhibitör derişminde ise, difüzyon kontrollü olarak yürümektedir.
- BTA ve TTA anodik inhibitör olarak etkiyerek çinkonun korozyonunu önlemektedir.

b) Molibdat (Na_2MoO_4), tungstat(Na_2WO_4), ve fosfat (Na_2HPO_4) kaplanmış çinkonun 1M NaCl ortamındaki korozyonuna oksalatın etkisi

- Kaplamasız çinkonun korozyonu oksalat derişimine bağı olup, en yüksek inhibisyon 10^{-5}M derişimde elde edildi.
- Kaplamasız çinko elektrodun potansiyeli metal yüzeyinde klor adsorpsiyonu sonucu negatif yöne kaydığı gözlendi ve oksalat katodik bir inhibitör olarak davranmıştır.
- Kaplamasız çinkonun korozyonu difüzyon kontrollü olarak yürümektedir. Akım-potansiyel eğrilerindeki anodik sınır akımı da bu etkiyi göstermektedir.
- Kaplamalı çinkonun oksalat ortamındaki inhibisyonunu daha da arttırdı ve en uygun oksalat derişimi 10^{-3}M olarak belirlendi.
- Kaplamasız ve kaplamalı çinko için oksalat derişimi azaldıkça inhibisyon artışı gözlendi.
- Kaplamasız ve kaplamalı çinko için oksalat derişimi azaldıkça korozyon hızı da azalmakta ve aynı zamanda çinkonun korozyona karşı direnci artmaktadır.
- Molibdat ve tungstat ile kaplanan çinkonun açık devre potansiyelleri kaplı olmayan çinko ya göre daha yavaşça azaldı. Bu koşullarda elde edilen akım-potansiyel eğrilerinde pasif bölge söz konusudur.
- Çinko, molibdat ve tungstat ile yapıldığında 10^{-3}M oksalat ortamında daha iyi kaplama gerçekleşti. Bu sonuç ise açık devre potansiyelleri ile de uyumludur.
- 1M NaCl ortamında kaplama inhibisyonu sırayla $\text{WO}_4^{-2} \approx \text{MoO}_4^{-2} > \text{HPO}_4^{-2}$
- 10^{-2}M oksalat ortamında kaplama inhibisyonu sırayla $\text{HPO}_4^{-2} > \text{WO}_4^{-2} > \text{MoO}_4^{-2}$
- 10^{-3}M oksalat ortamında kaplama inhibisyonu sırayla $\text{MoO}_4^{-2} \approx \text{WO}_4^{-2} \gg \text{HPO}_4^{-2}$
- Kaplamalar çinkonun korozyonunu önleyebilmektedir.

c) Çinko, bakır ve pirincin korozyonuna nötür (0.5M NaCl) ve asidik (0.5M HCl) ortamında oksalat ve BTA'nın etkisi

- Nötr ortamda çinko için oksalat iyonun yüksek derişiminde empedans diyagramında bir kapasitif lop, düşük derişimde ise iki kapasitif lop gözlendi.
- Nötür ortamda çinkonun akım-potansiyel eğrisinde ise -0.95 V'ta anodik akım piki, yine Zn^{+2} iyonun oluşum piki gözlenmiştir.
- Nötr ortamda oksalat iyonları, çinkonun korozyonunu azaltırken, bakırın korozyonunu hızlandırıyor.
- Nötr ortamda bakır yüzeyinde CuO oluşumu oksalat iyonları tarafından engellenerek metal/çözelti ara yüzeyindeki direnci d    rme  tedir.
- Nötr ortamda oksalat iyonları pirincin korozyonunu hızlandırmakta, BTA ise bu kötü etkiyi kısmen azaltmaktadır.
- Nötr ortamda pirinçte sınır akımı anodik bölgede görüldü ve sinerjik etki anodik reaksiyon tarafından kontrol edilmektedir.
- Nötür ortamda sinerjik etki bakırda, asidik ortamda ise pirinçte olduğu belirlendi.
- Asidik ortamda oksalat iyonları bakır yüzeyinde Cu(I)-BTA filmin oluşmasını engelledi.
- Bakır ve pirinç için nötür ve asidik ortamda Cu^{+2} ve Cu^{+1} iyonların yükseltgenme pikleri yaklaşık 0.0 volt olup birbirinden farklı değildir ve sadece bir yükseltgenme piki gözlendi. Buda bakır ve pirincin benzer elektrokimyasal özelliklere sahip olduğunu ve sadece Cu^{+2} iyonun oluştuğunu göstermektedir. Benzer yükseltgenme potansiyelleri literatürde de gözlendi.
- Asidik ortamda bakır için BTA anodik inhibitör olarak etkime  tedir.

d) Çinko, bakır ve pirincin korozyonuna nötür (0.5M NaCl) ve asidik (0.5M HCl) ortamında oksalat ve TTA'nın etkisi

- Nötür ortamda çinkonun korozyonu oksalat derişimine bağlıdır. Oksalat derişimi sırayla $10^{-2}M$, $10^{-3}M$, $10^{-4}M$ şeklinde azaldıkça inhibisyon değerleri sırayla yüzdesi 71, 95, 97 şeklinde artmaktadır. Dolayısıyla oksalatın düşük derişimlerinde çinkonun korozyonu önlenebilmektedir. Yüksek oksalat derişiminde inhibisyon azalması ise çinko oksalatın $Zn(C_2O_4)_2^{2-}$ halinde çözünmesi ile açıklanabilir.
- Nötür ortamda çinkonun korozyonunu önlemede en etkin ortam $10^{-3} M C_2O_4^{-2} + 10^{-3} M$ TTA olduğu belirlendi. Bu ortamda çinkonun potansiyeli pozitif yöne kaymış olup, anodik inhibitör olarak davranmıştır.
- Çinko için oksalat derişimi nötür ortamda sırayla $10^{-2}M$, $10^{-3}M$, $10^{-4}M$ şeklinde azaldıkça inhibisyon değerleri sırayla yüzdesi 71, 95, 97 şeklinde artmaktadır. En yüksek inhibisyon oksalatın en düşük $10^{-4}M$ derişiminde elde edilmiştir.
- Düşük derişimlerde nötür ortamda çinkonun korozyonu nlenebilirken bakırda önlenememiştir.
- Nötür ortamda oksalat bakır ve pirincin korozyonunu hızlandırmaktadır.
- Nötür ortamda oksalat iyonlarının bakır yüzeyinde CuO oluşumunu kısmen engellemekte ve metal/çözelti arayüzeyindeki direncini düşürmektedir. Oksalat bakır ve pirincin korozyonunu da hızlandırmaktadır. TTA ise bu kötü etkiyi ortadan kaldırmaktadır.
- Asidik ortamında çinko ve bakırın korozyonu önlenememiştir. Pirincin korozyonunu ise %30 oranında nleyebilmiştir. Oksalat ve TTA'nın birlikte olduğu ortamda ise sadece pirinçte inhibisyon görüldü. Pirinteki bu etki TTA'nın yeterince oluşan bakır (I)'in TTA yı polimerleştirmesi ile olabilir. Çinko ve bakır için ise yüzeyi kapatıcı yapı söz konusu değildir.

e) Benzimidazol ve türevlerinin çinko, bakır ve pirinç üzerindeki etkisi

- BİM ve 5(6)-NO₂-BİM, 5,6-DiNO₂ BİM, 2-CH₃-BİM türevlerin çinko, bakır ve pirinç üzerine inhibisyon etkisi pH'ya bağlı olarak değişmektedir.
- Benzimidazol türevleri Nötr ortamda bakır için korozyon inhibitörü olarak etkilidir. Bu maddelerin etkinliği 2-CH₃-BİM > 5(6)-NO₂-BİM > BİM sırasıyla değişmektedir.
- Bazik ortamda 10⁻³ M derişimdeki benzimidazol türevlerin inhibisyon etkisi BİM > 5(6)-NO₂-BİM > 5,6-DiNO₂ BİM > 2-CH₃-BİM şeklinde değişmektedir.
- Benzimidazol ve türevleri asidik ortamda çinko, bakır ve pirinç için inhibisyon göstermedi.
- Fosfat ve silikat kaplanmış çinkonun sulu ortamdaki korozyonuna BİM ve türevlerinin etkisi, kaplanma kalınlığının artmasıyla artmaktadır.

KAYNAKLAR

- Agaal, M., A.S. Miden, Miden, M.A. Qurasih, **Corrosion Science**, 36 (1994) p.79
- Agrawal, Y. K., J.D. Talati, M.D. Shah, M.N. Desai, N.K. Shah, **Corrosion Science**, 46 (2004) p.633
- Alfantazi, A.M., T.M. Ahmed, D. Tromans, Corrosion behaviour of copper alloys in chloride media, **Materials and Design**, 30 (2009) pp.2425-2430
- Antonijevic, M., M., Petrovic, M. B., Copper Corrosion Inhibitors. A review, **International Journal of Electrochemical Science**, 3 (2008) pp.1-28
- Anonim, 2004, <http://www.dersanlatim.net/metallerin-korozyonu.html>, Erişim Tarihi: 06-08-20011
- Aouniti, A., B. Hammouti, M. Brighli, S. Kertit, F. Berhili, S. El Kadriri, A. Ramdani, **Journal de Chimie Physique**, 93 (1996) p.1262
- Asan, A., M. Kabasakaloğlu, M. Işıklan, Z. Kılıç, **Corrosion Science**, 47 (2005) pp.1534-1544
- Banczek, E.P., P.R.P. Rodrigues, I. Costa, Evaluation of porosity and discontinuities in zinc phosphate coating by means of voltametric anodic dissolution, **Surface and Coatings Technology**, 203(2009) pp.1213-1219
- Bayoumi, F.M., Kinetics of corrosion inhibition of benzotriazole to copper in 3.5% NaCl, **Materials and Corrosion**, 59 (2008) p.691
- Bouayed, M., H. Rabaa, A. Schiri, J.Y. Sailard, A. Ben Bachir, A. Le Beuhir, A. Le Beuze, **Corrosion Science**, 41 (1999) p.501
- Bougrin, K., Loupy A, Petit A, Daou B, Soufioui M., Nouvelle voie de synthèse des 2-trifluoromé thylarylimidazoles sur montmorillonite k10 en ‘milieu sec’ sous micro- onde., **Tetrahedron Letter**, 57 (2001) pp.163-168
- Chen, Z., Li, Y.Y. Zhao, Corrosion characteristic of Ce Al brass in comparison with As Al brass, **Materials and Design**, 30 (2009) pp.1743-1747
- Costa, J. M., J.M.L. Luch, **Corrosion Science**, 24 (1984) p.929
- Da Silva, C. G., I.C.P. Margarit-Mattos, O.R. Mattos, H. Perrot, B. Tribollet, V. Vivier, **Corrosion Science**, 51 (2009) pp.151–158
- Dinçer, S., A. Asan, T. Kıyak, M. Kabasakaloğlu, **Gazi University, Journal of Science**, 16(2003) pp.275-282

- Dinçer, S., A. Asan, T. Kıyak, M. Kabasakaloğlu, **Gazi University, Journal of Science**, 16(2003) pp.275-282
- Dubrat, M., N.Bui, F.Dabost, **Corrosion Science**, 35 (1979) p.392
- Dus, B., Z.S. Smialowska, **Corrosion Science**, 28 (1972) p.105
- El-Taib Heakal, F., S. Haruyama, **Corrosion Science**, 20 (1980) p.887
- Emsley, J., The Elements, third ed., **Clarendon Press**, Oxford, (1998)
- Erxleben, A., Structures and properties of Zn(II) coordination polymers, **Coordination Chemical Review**, 246 (2003) p.203
- Fedrizzi, L., F. Deflorian, S. Rossi, L. Fambri, P.L. Bonora, **Progress in Organic Coatings**, 42 (2001) pp.65–74
- Gabe, D.R., S.E. Gould, **Surface Coatings Technology**, 35 (1988) pp.79–91
- Gomma, G. K., M.H. Wahdan, **Materials Chemical Physical**, 39 (1995) p.209
- Han, K.P., X.R. Ye, J.L. Fang, **Materials Corrosion**, 48 (1997) pp.110–112
- Handy, A.S., and D. P. Butt, Novel anti-corrosion nano-sized vanadia-based thin films prepared by sol-gel methods for aluminium alloys, **Journal of Materials Processing Technology** 181, (2007) pp.76-80
- Hong, T. & Jepson, W.P., Corrosion Inhibitor Studies in Large Flow Loop at High Temperature and High Pressure, **Corrosion Science**, 43 (2001) pp.1839-1849
- Jabeera, B., S.M.A. Shibli, T.S. Anirudhan, **Applied Surface Science**, 252 (2006) pp.3520-3524
- Jost, H. P., Tribology: Origin and Future, **Wear**, 136 (1990) pp.1-17
- Kertit, S., B. Hammouti, **Applied Surface Science**, 93 (1996) p.59
- Khaled, K. F., The inhibition of benzimidazole derivatives on corrosion of iron in 1M HCl solutions, **Electrochimica Acta**, 48 (2003) pp.2493-2503
- Kılınççeker, G., The effect of acetate ions on electrochemical behaviour of brass in chloride solutions, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 329 (2008) pp.112-118
- Kuznetsov, Y. I., Kazansky, L P, Physicochemical aspects of metal protection by azoles as corrosion inhibitors, **Russian Chemical Reviews**, 77 (2008) pp.219-232
- Li, S., S. Chen, S.Lei, H. Ma, R. Yu, D.Liu, **Corrosion Science**, 41 (1999) p.1273
- Lin, Bi-Lan, Jin-Tang Lu, Gang Kong, **Corrosion Science**, 50 (2008) pp.962-967

- Lin, Bi-lan, Synergistic corrosion protection for galvanized steel by phosphating and sodium silicate post-sealing, **Surface and Coatings Technology**, 202 (2008) p.1831
- Liu, J.H., Y.M. Gao, X.Q. Zhang, **Shanghai Nonferrous Metals**, 24 (2003) pp.149-157
- Lytle, F.W., R.B. Gregor, G.L. Bibbins, K.Y. Blohowiak, R.E. Smith, G.D. Tuss, **Corrosion Science**, 37 (1995) pp.349–369
- Magalhães, A.A.O., I.C.P. Margarit, O.R. Mattos, **Journal Electroanalytical Chemistry**, 572 (2004) pp.433–440
- Malecka, B, and et all, Mechanis and kinetics of thermal decomposition of zinc oxalate, **Thermochima Acta**, 423, (2004) p.13
- Mamaş, S., T. Kıyak, M. Kabasakaloğlu, A. Koç, **Materials Chemistry and Physics**, 93(2005) pp.41-47
- Mamaş, S., T. Kıyak, M. Kabasakaloğlu, A. Koç, The effect of benzotriazole on brass corrosion, **Materials Chemistry and Physics**, 93 (2005) pp.41-47
- Metikos-Hukovic, M., Z. Grubac, E. Stupnisk-Lisac, *Corros. Sci.* 50 (1994) p.2.
- Modestov, A.D., G.-D. Zhou, Y.-P. Wu, T. Notoya, D.P. Schweinsberg, **Corrosion Science**, 36 (1994) pp.1931-1946
- Motoaki, H., Ichino, Ryoichi; O., Masazumi; W., Nobuaki, **Surface & Coatings Technology**, 170(2003) p.679
- Normal, P., and et all, Synergistic inhibition of carbon steel by tertiary butyl phosphonate, zinc ions and citrate, **Anti-Corrosion**, 53, (2006) p.310
- Otieno-Alego, V., G.A.Hope, T. Notoya and D.P. Schweinsberg, 38 (1996) pp.213-223
- Popova, A., Christov, M., Raicheva, S., Sokolova, E., Adsorption and inhibitive properties of benzimidazole derivatives in acid mild steel corrosion, **Corrosion Science**, 44 (2004) pp.1333-1350
- Rastogi, R., Sharma S., 2-aminobenzimidazoles in organic syntheses., (**A review**) **Synthesis**, 141(1983) pp.861-882
- Shokry, H., M. Yuasa, I. Sekine, R.M. Issa, H.Y.El-Baradie, G.K. Gomma, **Corrosion Science**, 40(1988) p.2173

- Spasov A.A, Yozhitsa IN, Bugaeva LI, Anisimova VA., Benzimidazole derivatives: Spectrum of pharmacological activity and toxicological properties (A review) **Pharmaceutical Chemistry Journal**, 33 (1999) pp.6-17
- Sun P, Hu Z., The convenient synthesis of benzimidazole derivatives catalyzed by I₂ in aqueous media., **Journal of Heterocyclic Chemistry**, 43 (2006) p.773
- Tadros, A. B., A.B Adbennabey, **Journal of Electro - analytical Chemistry**, 24 (1988) p.433
- Tandon, V., Kumar M., BF₃-Et₂O promoted one-pot expeditious and convenient synthesis of 2-substituted benzimidazoles and 3,1,5-benzoxadi azepines., **Tetrahedron Letter**, 45 (2004) pp.4185-4187
- Tao, Z., Zhang, S., Li, W., Hou, B., Adsorption and Corrosion Inhibition Behavior of Mild Steel by One Derivative of Benzoic-Triazole in Acidic Solution, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 49 (2010) pp.2593-2599
- Tegehall, P.E., N.-G. Vannerberg, **Corrosion Science**, 32 (1991) pp.635–652
- Totik, Y., Sadeler, R., Altun, H., Gavgali, M., **Materials and Design**, 24 (2003) p.25
- Treacy, G.M., G.D. Wilcox, M.O.W. Richardson, **Journal of Applied Electrochemical** 29 (1999) pp. 647–654
- Tüken, T., Zinc deposited polymer coatings for copper protection, **Progress in Organic Coatings**, 55 (2006) pp. 60-65
- Upke, U., U. Ibok, B. Ita, O. Offiong, E. Ebenso, **Materials Chemical Physics**, 40 (1995) p. 87
- Van vliet, D.S, Gillespie P, Scicinski JJ., Rapid one-preparation of 2-substituted benzimidazoles from 2-nitroanilines using microwave conditions., **Tetrahedron Letter**, 46 (2005) pp.6741-6743
- Wahyuningrum, D., Achmad, S., Syah, Y. M., Ariwahjoedi, Buchari & Bambang, The Synthesis of Imidazoline Derivative Compounds as Corrosion Inhibitor towards Carbon Steel in 1% NaCl Solution, **Institute of Technology Blanchardstown Journal**, 40 (2008) pp. 33-38
- Wang, K., H. W. Pickering, K.G. Weil, **Journal of The Electrochemical Society**, 150 (2003) pp. 176-180
- Weast, R. C, Handbook of Chemistry and Physics, 53 rd, (1972)
- Weast, R.C. Handbook of Chemistry and Physics, 53 rd, (1972)

- Weber, J., Antonietti M, Thomas A., Mesoporous Poly (benzimidazole) networks via solvent mediated templating of hard spheres., *Macromolecules* 40 (2007) pp.1299-1304
- Weng, D., P. Jokiel, A. Uebleis, H. Boehni, Corrosion and protection characteristics of zinc and magnesium phosphate coatings, **Surface and Coatings Technology**, 88 (1996) p.147
- Wilcox, G.D., K.R. Baldwin, An electrochemical evaluation of possible non-chromate conversion coating treatments for electrodeposited zinc-nickel alloys, **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, 77 (1999) pp.152–158
- Zhang, Y.N., J. L. Zi, M. S. Zheng, J.W. Zhu, Corrosion behaviour of copper with minor alloying addition in chloride solution, **Journal of Alloys and Compounds**, 462 (2008) pp.240-243

ÖZGEÇMİŞ

ADI SOYADI : Turan YANARDAĞ
DOĞUM TARİHİ : 10. 09. 1978
MEDENİ HALİ : Bekar
YABANCI DİLİ : İngilizce

EĞİTİM DURUMU (KURUM VE YIL)

LİSE : Iğdır Atatürk Lisesi, (1995)
LİSANS : Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü,
(2002)
YÜKSEK LİSANS : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya
Anabilim Dalı, (2004)

ÇALIŞTIĞI KURUM

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, (2008-)

YAYINLAR

M. Topaktaş, **T. Yanardağ**, A. A. Aksüt (2008): “Inhibition effects of Co^{+2} , Ni^{+2} , La^{+2} and Ce^{+3} ions on the Corrosion of Aluminium Alloy in the NaCl Soutution” *Commun. Fac. Sci Univ. Ank. Series B*: Vol.54 (No.1) p.1-13 (2008) ISSN 1303-6017

T. Yanardağ, M. Küyükoğlu, A. A. Aksüt (2010): “The Effect of Organic Compounds on the Corrosion of Zinc in Aqueous Soultions” *Commun. Fac. Sci Univ. Ank. Series B: “Chemistry and Chemical Engineering”* Vol.56, No.1 (2010) p.1-13, ISSN 1303-6017

T. Yanardağ, A. A. Aksüt (2011): “Effect of benzotriazole and tolytriazole on the corrosion of pure zinc in 1M NaCl solution” *‘Asian Journal of Chemistry’* Vol. 23, Issue 8 (2011) p.3417-3419, ISSN: 0970-7077

T. Yanardağ, S. Özbay, S. Dinçer, A. A. Aksüt, (2011): “The Corrosion Inhibition Efficiency of Benzimidazole and Benzimidazole Derivatives for Copper, Zinc and

Brass” ‘*Asian Journal of Chemistry*’ (2011) (in press) ISSN: 0970-7077

T. Yanardağ, A. A. Aksüt (2011): “Effect of Conversion Coatings and Oxalate ion on Corrosion of Pure Zinc in 1M NaCl Solution” ‘*Asian Journal of Chemistry*’ Vol.24, Issue 2 (2012) (in press) ISSN: 0970-7077

E. Bolat, **T. Yanardağ**, M. Küyükoğlu and A. A. Aksüt (2012): “Corrosion of magnesium with different compounds in chloride solution” *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* (2012)(in press)

TEBLİĞLER

T. Yanardağ, A. A. Aksüt (2009): “Synergistic inhibition effect of benzotriazole (BTA) and oxalate ions on the corrosion of copper, zinc and brass in 1N NaCl and HCl solutions” Poster sunumu. *The European Corrosion Congress (EUROCORR) 2009*, September, Nice-Acropolis-France

T. Yanardağ, A. A. Aksüt (2009): “The effect of organic matter on the corrosion of zinc in the aqueous solution” Poster sunumu. *8th International Electrochemistry Meeting*, October 2009, Side-Antalya-Türkiye

T. Yanardağ, S. Dinçer, S. Özbay, G. Gönülalan, A. A. Aksüt, (2009): “The Effect of 1H-Benzimidazole and 5-Nitro-1-H Benzimidazole on the Corrosion of Copper and Brass in the Aqueous Solution” Poster sunumu. *8th International Electrochemistry Meeting*, October 2009, Side-Antalya-Türkiye

T. Yanardağ, S. Dinçer, G. Gönülalan, S. Özbay, A. A. Aksüt, (2009): “The Effect of 1H-Benzimidazole and 2-Methyl-1-H Benzimidazole on the Corrosion of Copper and Brass in the Aqueous Solution” Poster sunumu. *8th International Electrochemistry Meeting*, October 2009, Side-Antalya-Türkiye

T. Yanardağ, E. Bolat, M. Küyükoğlu, A. A. Aksüt, (2010): “Corrosion of Magnesium Modified with Different Compound in Chloride Solution” Sözlü sunumu. *2nd International Conference, Corrosion and Material Protection* 19-22 April 2010, Prague-Czech Republic, EFC Event No.322 SVUOM LTD, ISBN 978-80-90393-6-3.

T. Yanardağ, D. Ünver, S. Dinçer, A. A. Aksüt, (2011): “Bakır, çinko ve pirincin bazik ortamdaki korozyonuna 5-nitro-2-benzimidazolon ve 5-nitro 1-*H*-benzimidazol’ün etkisi” *XII. International corrosion symposium*, Poster Sunumu, 06-10 September 2010, Eskişehir-Türkiye ISBN:978-975-7936-74-9.

T. Yanardağ, A. A. Aksüt, (2011): “Effect of 1*H*-benzimidazole derivatives on zinc by pretreatments with sodium phosphate and silicate in 0.5 M NaCl solution” Poster sunumu. *25th National chemistry congress with international participation*, 27 June - 03 July 2011 Erzurum-Türkiye